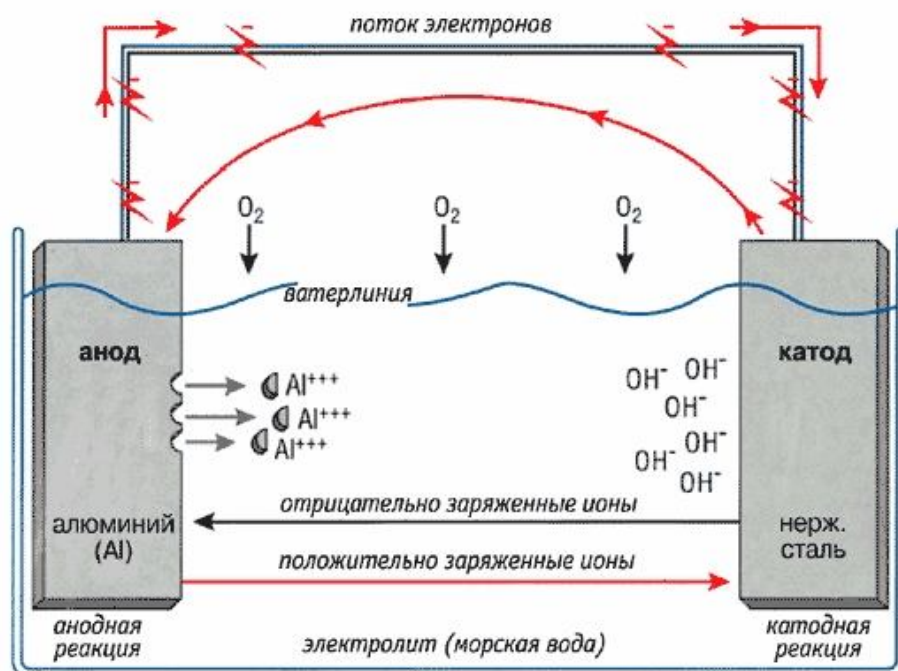




Кафедра «Машины и аппараты химических производств»

Н.Г. КАЦ, В.П. СТАРИКОВ, С.Н. ПАРФЕНОВА

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ ОТ КОРРОЗИИ



Москва
Машиностроение
2011

Н.Г. КАЦ, В.П. СТАРИКОВ, С.Н. ПАРФЕНОВА

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ ОТ КОРРОЗИИ

*Допущено Учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по нефтегазовому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности 130603
«Оборудование и агрегаты нефтегазового производства»
направления подготовки специалистов 130600 «Оборудование
и агрегаты нефтегазового производства», по представлению
Ученого совета ГОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет»*

Москва
Машиностроение
2011

УДК 620.197
ББК 35.514

Кац Н.Г.

Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: учебное пособие / Н.Г. Кац, В.П. Стариков, С.Н. Парфенова. – Москва: Машиностроение, 2011. – 436 с.

ISBN 978-5-94275-555-3

Представлен материал по основам теории коррозионных процессов, коррозионной стойкости металлических и неметаллических материалов, необходимый при изучении курса «Химическое сопротивление и защита от коррозии». Пособие предназначено для подготовки инженеров, занимающихся вопросами проектирования и расчета оборудования химических, нефтеперерабатывающих и смежных с ними производств.

Материалы учебного пособия могут быть использованы студентами всех форм обучения специальностей 130602, 130603, 130401 и помогут всем, кто изучает вопросы коррозии и защиты металлов.

Рецензенты: М.Л. Медведева – д.т.н., профессор кафедры «Металловедения и неметаллических материалов» Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина.

В.И. Барков – к.т.н., главный инженер проекта ОАО «Самаранефтехимпроект».

И.К. Гаркушин – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Самарского государственного технического университета, заслуженный деятель науки России.

УДК 620.197
ББК 35.514

ISBN 978-5-94275-555-3

© Авторы, 2011
© Машиностроение, 2011



***МОЕМУ ДРУГУ, СПЕЦИАЛИСТУ
В ОБЛАСТИ ПОДГОТОВКИ ИНЖЕ-
НЕРОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ,
ВНЕСШЕМУ БОЛЬШОЙ ВКЛАД
В ЕЕ РАЗВИТИЕ, ПОСВЯЩАЕТСЯ.***

17 августа 2010 года на 64-м году жизни скоропостижно скончался ученый, декан заочного факультета, почетный нефтехимик, ветеран труда РФ, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств» Виктор Петрович Стариков.

Вся жизнь Виктора Петровича была выполнением долга перед страной, где он родился, перед людьми, которые его окружали, с которыми он дружил, перед тем делом, которым он занимался с чувством высокой гражданской ответственности, вкладывая в него все силы своей души.

Родился Виктор Петрович Стариков 17 июля 1947 года в городе Махачкала Дагестанской АССР. В раннем возрасте он начал свою трудовую биографию. Окончил школу с золотой медалью, затем техникум, институт. В институте был Ленинским стипендиатом, по окончании обучения получил красный диплом. Целью и смыслом его жизни стала педагогическая деятельность в вузе.

В короткой заметке нельзя отразить даже малой толики всех достижений Виктора Петровича. Но главным в его личности был характер – стойкий, несгибаемый, борцовский. Будучи тяжело больным, он до последней минуты находился на своем боевом посту.

Именно таким он ушел из жизни и надолго запомнится нам живым...

ВВЕДЕНИЕ

1. Социальные, экологические и экономические проблемы борьбы с разрушением конструкционных материалов

Металлы, сплавы и неметаллические материалы являются основными современными конструкционными материалами, и там, где они эксплуатируются, есть вещества, которые при взаимодействии с ними быстро или медленно их разрушают. Процесс разрушения металлов обычно обозначается словом «*коррозия*», происходящим от латинского «*corrodere*», что означает «разъедать», или «*corrosion*» – «разъедание».

Проблема исследования коррозионного процесса определяется следующими задачами:

- **экономические**, которые имеют цель уменьшение материальных потерь в результате коррозии. Это главная движущая сила почти всех коррозионных исследований;
- **повышения надежности работы оборудования**, так как разрушение оборудования происходит с катастрофическими последствиями;
- **сохранность металлического фонда**. Мировые ресурсы металла ограничены, а его потери вследствие коррозии приводят к дополнительным затратам энергии и воды.

К конструкционным материалам предъявляются все более высокие требования для обеспечения надежной и долговечной работы тех или иных конструкций. В промышленности широкое распространение получают не только металлы, но и неметаллические конструкционные материалы, которые также подвержены воздействию внешней среды. Вот почему термин «коррозия» наряду со специальными терминами, например «старение», используется и применительно к пластическим массам, бетону и т.д.

Промышленный фонд РФ имеет более 20000 предприятий и разнообразных технических производств [24]. Оборудование для них изготовлено из самых разнообразных сталей и сплавов, а также неметаллических материалов. Со временем это оборудование стареет морально и физически или разрушается вследствие коррозионных в широком смысле этого слова процессов, что приводит к экономическим потерям и создает предпосылки для экологических катастроф.

В РФ потери от коррозии составляют до 12% общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30% ежегодного производства металла [20, 24, 25].

Различают **прямые** и **косвенные** коррозионные потери.

Под **прямыми** потерями понимают стоимость замены (с учетом трудозатрат) прокорродировавших конструкций и машин или их частей, например, затраты на перекраску конструкций для предотвращения ржавления или эксплуатационные затраты, связанные с катодной защитой трубопроводов. Прямые потери включают также расходы, связанные с использованием коррозионно-стойких металлов и сплавов вместо углеродистой стали, а также стоимость нанесения защитных металлических покрытий, стоимость ингибиторов коррозии, затраты на кондиционирование воздуха складских помещений для хранения металлического оборудования. По данным Ростехнадзора, общая сумма прямых коррозионных потерь по минимальной оценке составляет 4,2% валового национального продукта.

Косвенные потери по приближенной оценке исчисляются миллиардами долларов. Например [47], замена прокорродировавшей трубы нефтеперегонной установки стоит несколько сотен долларов, но недовыработка продукции за время простоя может принести убыток до 20000 долларов в час. Замена поврежденного коррозией котла или конденсатора мощностью 300 МВт может привести к недовыработке электроэнергии на 60000 долларов в день, а общая стоимость недовыработки электроэнергии и тепла из-за коррозионных простоев составляет десятки миллионов долларов в год.

В межремонтный период происходят утечки нефти, газа и воды вследствие коррозионных повреждений, из-за отложения продуктов коррозии ухудшается теплопроводность поверхностей теплообмена, уменьшение проходных сечений трубопроводов из-за отложения ржавчины требует повышения мощности насосов – все это обходится в миллионы долларов в год.

Загрязнение продукции также оценивается в миллиарды долларов, например, небольшое количество меди, поступившее в систему в результате коррозии медного трубопровода или латунного оборудования, может испортить целую партию продукта. Следы металлов могут изменять цвет красителей. Свинцовое оборудование не может быть использовано для приготовления и хранения пищевых продуктов из-за токсичности солей свинца. Мягкая вода, проходящая по свинцовым трубопроводам, небезопасна для питья. По заключению Бюро продуктов питания и лекарственных препаратов, допустимая концентрация свинца в пище не должна превышать 1 мг/л [50, 53, 57].

К этой же группе потерь относится порча продуктов питания из-за ржавления металлических емкостей. Один из заводов [53], консервирующих фрукты и овощи, терпел убытки около миллиона долларов в год до тех пор, пока не были выявлены и устранены металлургические факторы, приводившие к локальной коррозии. Другая компания, использующая металлические крышки на стеклянных консервных банках, теряла 0,5 млн долларов в год из-за точечной коррозии крышек, что приводило к бактериальному заражению продукции.

При расчете толщины стенки аппаратов и его проектировании используются допуски на коррозию. В тех случаях, когда скорости коррозии неизвестны, а методы борьбы с коррозией неясны, задача оптимального проектирования значительно усложняется. Надежные данные о скорости коррозии позволяют более точно оценить срок эксплуатации оборудования и упрощают его проектирование. Например, расчетная толщина стенки трубопровода диаметром 200 мм и длиной 362 км с учетом коррозии составляет 8,18 мм. А применение

соответствующей защиты от коррозии позволяет снизить эту величину до 6,35 мм, что приводит к экономии 3700 т стали и увеличению полезного объема трубопровода на 5%.

Отсюда видно, что косвенные потери составляют существенную часть общих коррозионных потерь, однако их подсчет представляет собой трудную задачу даже в рамках одной отрасли промышленности. В ряде случаев потери вообще не могут быть выражены в денежных единицах. К ним относятся аварии, связанные с взрывами, разрушением нефтехимического оборудования, или вызванные коррозией катастрофы самолетов, поездов, автомобилей, приводящие к потере здоровья или гибели людей.

В США, по последним данным NACE [50], ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составили 3,1% от ВВП (276 млрд долларов). В Германии этот ущерб составил 2,8% от ВВП. По оценкам специалистов различных стран, эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4% валового национально продукта. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20% годового производства стали [51]. При этом подсчитано [48], что около 15% этих потерь можно избежать, своевременно используя постоянно совершенствуемые средства противокоррозионной защиты.

По данным фирмы «Du Pont» США [47], в 247 случаях выхода из строя оборудования этой фирмы 79% аварий произошли по причине коррозионных повреждений. При этом на долю общей коррозии пришлось 31,5% случаев, на коррозионное растрескивание (стресс-коррозию) – 21,6% случаев, питтинговая коррозия стала причиной 15,7% выходов оборудования из строя, а межкристаллитная коррозия явилась причиной аварий в 10,2% случаев.

Росту потерь от коррозии способствует постоянное и интенсивное развитие наиболее металлоемких отраслей промышленности – энергетической, транспортной, металлургической, химической, неф-

тяной, нефтехимической и других, а также ужесточение условий эксплуатации конструкционных материалов.

В настоящее время общий металлофонд РФ составляет порядка 1,6 млрд т [24, 25], в частности по отраслям:

| | |
|--------------------|--------|
| Промышленность | – 47% |
| Транспорт | – 25% |
| Сельское хозяйство | – 10% |
| Прочие конструкции | – 18% |
| ИТОГО: | – 100% |

При этом 40-50% устройств работают в агрессивных средах, 30% – в слабоагрессивных, и только 10% не требуют антикоррозионной защиты. Наибольшие потери от коррозии наблюдаются в топливно-энергетическом комплексе – 30%, химии и нефтехимии – 20%, сельском хозяйстве – 15%, металлообработке – 5% [7, 24].

Таблица 1

Статистика отказов оборудования нефтегазовых систем

| Система | Вид отказа | | | | |
|---|-------------|---|----------------------------|---------------------------------------|---|
| | Коррозия, % | Брак строительно- монтажных работ, % | Брак материа- лов, % | Механиче- ские повре- ждения, % | Нарушение режима эксплуата- ции, % |
| Нефтеперерабаты- вающая промыш- ленность и транс- порт нефти | 70 | 15 | 2 | 10 | 3 |
| Газопроводы | 36,7 | 10 | 13,3 | 13,9 | 26,1 |
| Внутрипромысло- вые трубопроводы | 95 | 2,8 | 0,8 | 0,6 | 0,8 |

Значительная часть сооружений исчерпала свой плановый ресурс и вступает в период интенсификации отказов, например резервуарный и газгольдерный парк потенциально опасных химических, нефтехимических нефтегазоперерабатывающих и азотных производств изношен на 60-80% [24, 25, 28, 30, 32]. Анализ причин отказов и ава-

рий нефтегазовых сооружений свидетельствует о преобладающем влиянии коррозионного фактора. Так, в нефтеперерабатывающей промышленности и на транспорте нефти и газа 70% отказов происходит по причине коррозионных повреждений [7, 24-28] (табл. 1).

Из общего количества отказов промышленных трубопроводов (см. табл. 1) свыше 70% аварий приходится на так называемую ручейковую (канавочную) коррозию (рис. 1).



Рис. 1. Дефект в трубе при ручейковой коррозии

По данным Ростехнадзора, протяженность промышленных трубопроводов в Российской Федерации превысила 350000 км, а протяженность магистральных трубопроводов составляет свыше 150000 км, из которых:

- 25% служат более 40 лет;
- 33% служат более 27 лет;
- 27% выработало нормативный срок.

В результате в РФ ежегодно происходит более 20000 порывов, свищей и других аварий при максимальной скорости коррозии 12-16 мм/год.

В новых экономических условиях предприятия зачастую эксплуатируют оборудование и трубопроводы до их полного выхода из строя. Поэтому знание причин отказов наряду с изучением коррозионных процессов, методов защиты от коррозии и своевременным мониторингом позволит минимизировать потери от коррозии.

2. Определение понятия «коррозия металлов».

Термины и стандарты

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

Коррозионный процесс протекает на границе раздела двух сред металла и окружающей среды, т.е. является гетерогенным процессом взаимодействия жидкой или газообразной среды с металлом (рис. 2) [1, 2, 4].

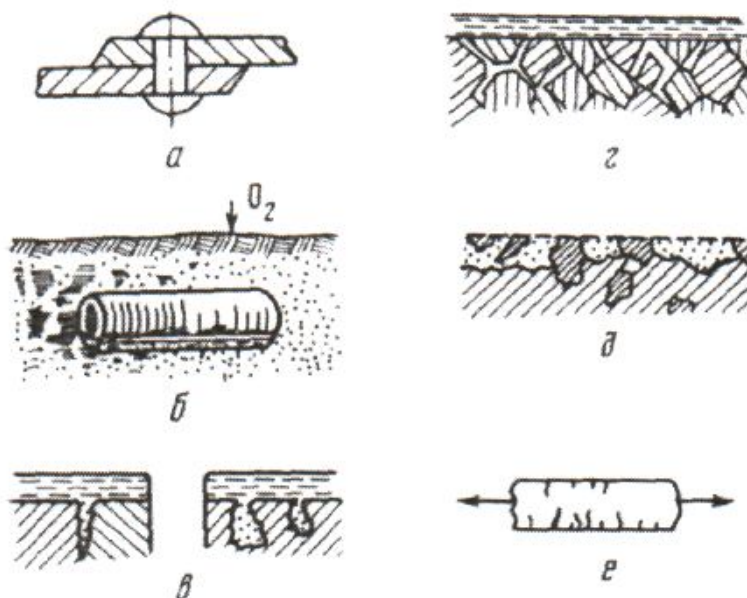


Рис. 2. Некоторые типы гетерогенности поверхности корродирующего металла:

- а* – контакт разнородных металлов; *б* – дифференциальная аэрация;
- в* – образование щелей и питтингов; *г* – межкристаллитная коррозия;
- д* – структурно-избирательное разрушение; *е* – коррозионное растрескивание, или коррозионная усталость, при приложении нагрузки

Способность металлов сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью, или химическим сопротивлением материала. Металл, подвергающийся коррозии, называют корродирующим металлом, а среда, в которой протекает коррозионный процесс, – коррозионной средой. В результате коррозии изменяются свойства металла и зачастую происходит ухудшение его функциональных характеристик.

Металл при коррозии может частично или полностью разрушаться. Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, называют продуктами коррозии. Продукты коррозии могут оставаться на поверхности металла в виде оксидных пленок, окарины или ржавчины. В зависимости от степени адгезии их к поверхности металла наблюдаются различные случаи. Например, ржавчина на поверхности железных сплавов образует рыхлый слой, процесс коррозии распространяется далеко в металл и может привести к образованию сквозных язв и свищей. Напротив, при окислении алюминия на поверхности образуется плотная сплошная пленка оксидов, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения [1-5, 9, 15, 24].

Коррозия является физико-химическим процессом, и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Различают внутренние и внешние факторы коррозии. Внутренние факторы характеризуют влияние на вид и скорость коррозии природы металла (состав, структура и т.д.). Внешние факторы включают влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозии (температура, давление и т.д.).

Противокоррозионной защитой называют процессы или средства, применяемые для уменьшения или прекращения коррозии металла. Основные понятия, термины и определения в области коррозии стандартизированы (ГОСТ 5272-68*). В системе государственных стан-

дартов единой системы защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС) вопросы коррозии выделены в класс под номером «9». Следующая цифра, отделенная точкой от цифры «9», соответствует определенной классификационной группе стандарта [24]:

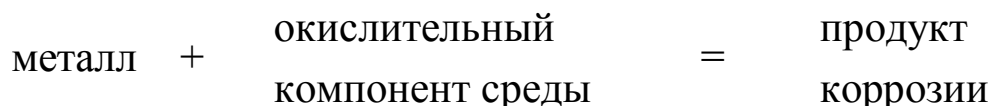
- 0 – Методы испытаний;
- 1 – Организационно-методические правила и нормы;
- 2 – Общие требования к выбору конструкционных материалов и комплексной защите;
- 3 – Металлические и неметаллические неорганические покрытия;
- 4 – Лакокрасочные, полимерные покрытия;
- 5 – Временная противокоррозионная защита;
- 6 – Электрохимическая защита;
- 7 – Защита от старения;
- 8 – Защита от биоповреждений;
- 9 – Общие вопросы коррозии и защиты металлов.

Чем же занимается наука о коррозии, каковы ее задачи и научные основы курса? Наука о коррозии изучает взаимодействие материалов с коррозионной средой, устанавливает механизм этого взаимодействия и его общие закономерности. Практическая цель учения – защита материалов от коррозии и разрушения при их обработке и эксплуатации конструкций из них в различных агрессивных средах.

Для установления механизма и общих закономерностей этого взаимодействия и разработки методов борьбы необходимо знание свойств материалов и коррозионной среды, а также основные закономерности химических и электрохимических процессов, т.е. научной базой учения о коррозии и защите являются материаловедение и физическая химия, в первую очередь такие ее разделы, как термодинамика и кинетика гетерогенных химических и электрохимических процессов.

3. Общие сведения о коррозионной стойкости металлов

Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, т.е. самопроизвольный переход металла в более устойчивое окисленное состояние за счет уменьшения термодинамического потенциала системы, которое достигается в результате реакции:



Термодинамика дает исчерпывающие сведения о возможности или невозможности самопроизвольного протекания коррозионного процесса при определенных условиях.

Термодинамические потенциалы могут быть использованы для количественной оценки движущих сил химических или электрохимических коррозионных процессов, а также для расчета скоростей этих процессов и практических методов защиты от коррозии, т.е. создания условий, уменьшающих или полностью исключающих возможность протекания коррозионного процесса.

Однако термодинамика не дает ответа на вопрос, с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный коррозионный процесс. Рассмотрением этого вопроса, а также установлением влияния различных факторов на скорость коррозии и характер коррозионного разрушения металлов занимается кинетика (учение о скоростях) коррозионных процессов.

Отличительной особенностью коррозионных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно коррозионный процесс состоит из трех основных стадий [1-5, 7, 9, 15, 24]:

- 1) перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз;
- 2) собственно гетерогенная реакция;
- 3) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Каждая из этих стадий может протекать последовательно или параллельно с образованием на поверхности металла продуктов коррозии.

Реакция окисления происходит, когда металл соединяется с атомом или группой молекул, теряя при этом электроны, либо когда он переходит из одной степени окисления в другую, более высокую.

Суммарная реакция окисления этого типа может быть представлена как две реакции, протекающие одновременно [1]:

окисление $Me \rightarrow Me^{n+} + n$ электронов;

восстановление $O_2 + n$ электронов $\rightarrow (n/2)O^{2-}$;

суммарная реакция $Me + O_2 \rightarrow MeO_{n/2}$.

Одновалентный металл будет образовывать один оксид, многовалентный может формировать, как правило, несколько различных оксидов, число которых определяется валентностью металла. Оксиды электрически нейтральны, имеют определенную кристаллическую структуру, состоят из зерен (кристаллов), свойства которых подобны свойствам металлов. Оксид способен к рекристаллизации, росту зерен и может подвергаться пластической деформации, особенно при высоких температурах.

4. Классификация коррозионных процессов

Процессы коррозии можно классифицировать по различным признакам [1-4, 7, 20]:

1. По механизму протекания коррозии.
2. По условиям процесса.
3. По характеру разрушения поверхности.

В зависимости от механизма различают химическую, электрохимическую и биохимическую коррозию металлов [47].

Химическая коррозия – это взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление

окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте. Продукты коррозии при этом процессе возникают непосредственно на корродирующих участках.

Электрохимическая коррозия – это взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла. При этом виде коррозии протекают две реакции – анодная и катодная, локализованные на определенных участках поверхности корродирующего металла.

Биохимическая коррозия – это процесс, связанный с воздействием на материал микроорганизмов, выделяющих вещества, которые ускоряют процесс коррозии. При этом металл может разрушаться из-за того, что он служит для этих микроорганизмов питательной средой, или из-за воздействия на металл продуктов жизнедеятельности этих микроорганизмов. В чистом виде такой процесс встречается редко, поэтому при анализе причин разрушения различных конструкций, связанных с биохимической коррозией, их обычно относят к разрушениям, связанным с электрохимической коррозией.

По условиям протекания процессов коррозии выделяются [1-4]:

– *газовая коррозия* – коррозия металлов в газах при высоких температурах и минимальном содержании влаги (как правило, не более 0,1%). В химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности такой вид коррозии встречается при получении серной кислоты на стадии окисления диоксида серы, при синтезе аммиака, получении азотной кислоты и хлористого водорода, в процессах синтеза органических спиртов, крекинга нефти и т.д.;

– *атмосферная коррозия* – коррозия металлов в атмосфере воздуха или влажного газа (например, ржавление стальных конструкций на открытом воздухе);

– *жидкостная коррозия* – коррозия металла в жидкой среде, как в неэлектролите, так и в растворах электролита. Различают жидкост-

ную коррозию металла при полном, неполном и переменном погружении, погружении по ватерлинии, в неперемешиваемой (спокойной) и перемешиваемой (движущейся) коррозионной среде;

– *подземная коррозия* – коррозия металла в почвах и грунтах (например, коррозия подземных стальных трубопроводов);

– *структурная коррозия* – коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла. Например, ускорение коррозионного процесса в растворах серной и соляной кислот катодными включениями: карбидами в стали, графитом в чугуне, интерметаллидом CuAl_2 в дюралюминии;

– *коррозия внешним током* – электрохимическая коррозия металла под воздействием тока от внешнего источника. Может наблюдаться в процессе растворения стального анодного заземлителя катодной защиты подземного трубопровода;

– *коррозия блуждающим током* – электрохимическая коррозия под воздействием блуждающих токов (например, коррозия подземного трубопровода);

– *контактная коррозия* – электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите (например, коррозия в морской воде деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными изделиями);

– *щелевая коррозия* – коррозия в щелях и зазорах между поверхностями различных конструктивных элементов, а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическими материалами (например, в резьбовых и фланцевых соединениях стальных конструкций, находящихся в агрессивной среде);

– *коррозия под напряжением* – коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. В зависимости от характера нагрузок может иметь место коррозия при постоянной и переменной нагрузках. При одновременном воздействии коррозионной среды и знакопеременных или циклических растягивающих нагрузок наблюдается коррозионная усталость – понижение предела усталости металла;

– *коррозионная кавитация* – коррозия, вызванная одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды;

– *коррозия при трении* – разрушение металлической поверхности, вызванное одновременным воздействием коррозионной среды и трения поверхностей, часто этот вид коррозии называют коррозионной эрозией;

– *фреттинг-коррозия* – коррозия металла при колебательном перемещении двух поверхностей друг относительно друга в условиях воздействия коррозионной среды (например, разрушение двух металлических поверхностей, плотно соединенных болтами, в результате вибрации в атмосфере, содержащей кислород).

По характеру коррозионных разрушений различают следующие виды коррозии [1-4, 7, 14].

1. Сплошная, или общая коррозия, охватывающая всю поверхность металла (рис. 3), которая также подразделяется на равномерную (*1а*) и рис. 4 *а*, неравномерную (*1б*) и избирательную (*1в*), когда разрушается одна структурная составляющая сплава или один его компонент.

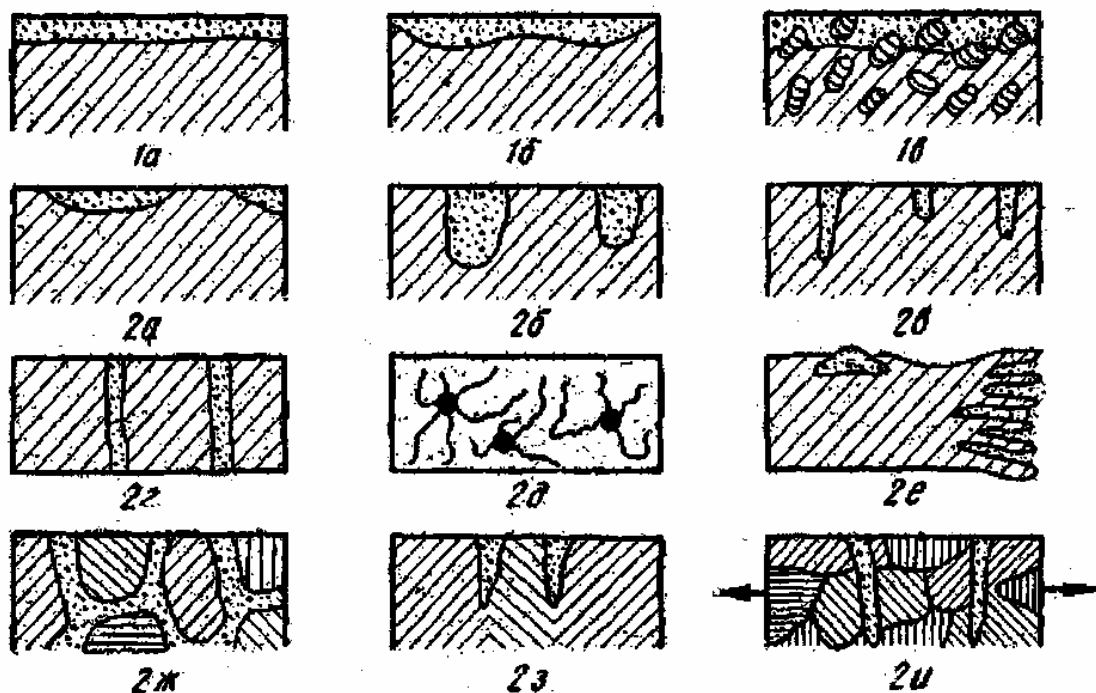


Рис. 3. Виды коррозии

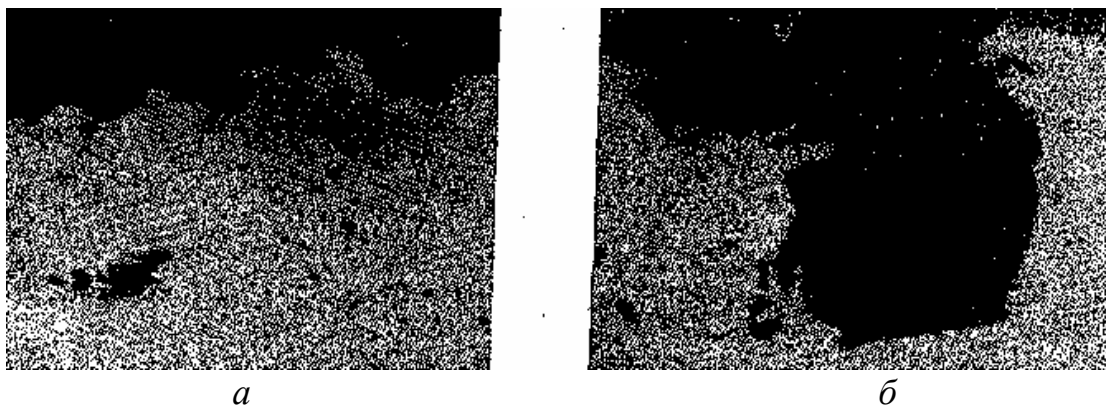


Рис. 4. Равномерная (а) и местная (б) коррозия

2. Местная коррозия (рис. 4, б), включающая следующие виды (см. рис. 3):

- *пятнами* (2а) – в виде отдельных пятен;
- *язвами* (2б) – коррозионное разрушение, имеющее вид раковины. Язвенная коррозия сопровождается образованием неглубоких, но широких язв. Обычно ее причиной является нарушение целостности защитного покрытия;

- *точечная* (2в) – в виде отдельных точечных поражений;
- *сквозная* (2г) – вызывающая разрушение металла насквозь;
- *нитевидная* (2д) – распространяется в виде нитей преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями. Является специфической формой *щелевой* коррозии. Процесс может происходить в условиях *атмосферной* коррозии при относительной влажности воздуха более 65%. Нить – это самораспространяющаяся щель, в головке которой преобладает анодный процесс и образуется темный осадок $Fe(OH)_2$, а в канале выше кислорода $Fe(OH)_2$ переходит в более светлый осадок $Fe(OH)_3$;

- *подповерхностная* (2е) – начинается с поверхности, но распространяется преимущественно под поверхностью металла таким образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла. Подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание металла и его расслоение;

– *межкристаллитная* (МКК) (2ж) и (рис. 5) – избирательное разрушение границ зерен, сопровождающееся потерей прочности и пластичности металла и разрушением конструкции путем распада на зерна, что связано с образованием между зернами рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Межкристаллитная коррозия протекает без механического напряжения, чем отличается от коррозионного рас- трескивания. Общей причиной склонности к межкристаллитной кор- розии являются структурные превращения или сегрегация примесей на границах зерен, приводящие к образованию активных анодов, и изменение состава электролита в образующихся канавках. Этому виду разрушения особенно подвержены хромистые и хромоникелевые ста- ли, никелевые и алюминиевые сплавы;

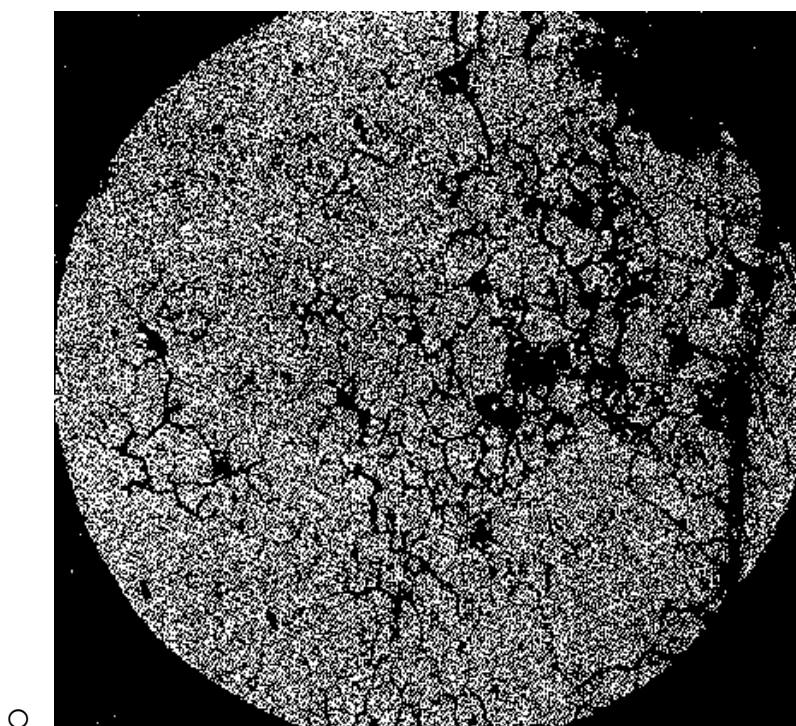


Рис. 5. Межкристаллитная коррозия

– *ножевая* (2з) – локализованная коррозия металла, имеющая вид надреза ножом в зоне сварных соединений в сильно агрессивных сре- дах. Ножевая коррозия – это разновидность межкристаллитной, имею- щая место в сварных конструкциях в очень узкой зоне на границе меж- ду швом и основным металлом за счет снижения в ней содержания

хрома. Может возникать в хромоникелевых сталях с повышенным содержанием углерода, даже если они легированы титаном или ниобием;

– *коррозионное растрескивание* (2и) – коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений растяжения с образованием транскристаллитных или межкристаллитных трещин;

– *коррозионная хрупкость* – свойство, которое приобретает металл в результате коррозионного процесса.

Для всех металлических изделий, испытывающих механическую нагрузку, наиболее опасными являются локальные виды коррозии. Это демонстрирует график зависимости потерь прочности дюралюминия от коррозионных потерь веса при различных видах коррозионного разрушения (рис. 6).

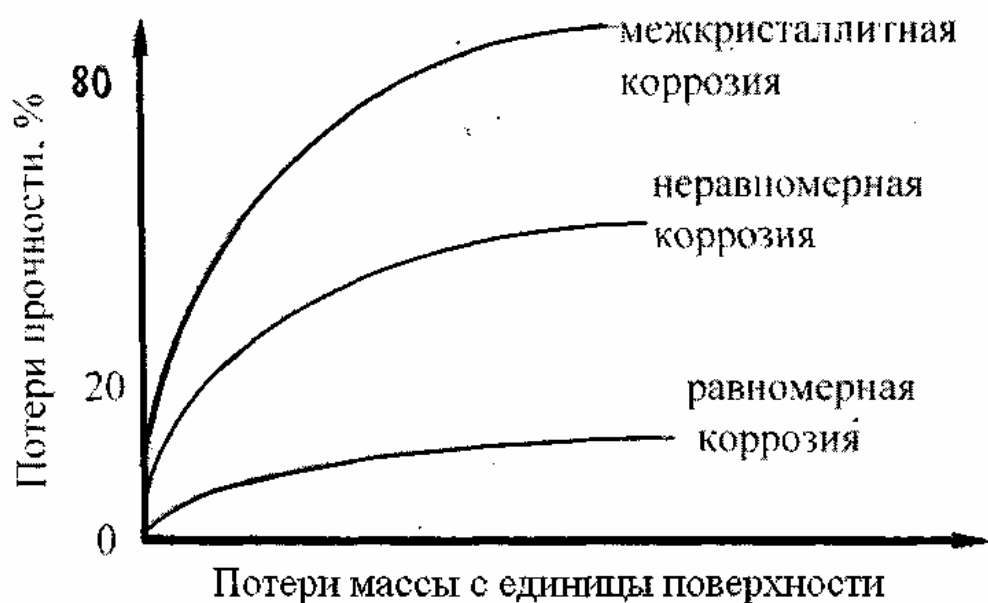


Рис. 6. График зависимости изменения прочности от коррозионных потерь

В зависимости от того, как распространяются коррозионные трещины, коррозионные разрушения принято делить на транскристаллитные, когда разрушение протекает по телу зерен, и интеркристаллитные или межкристаллитные, когда разрушение происходит по границам зерен.

5. Показатели коррозии металлов. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

Скорость коррозии металлов определяют количественно, наблюдая во времени какую-либо подходящую для этой цели величину. Например, глубину проникновения коррозионного разрушения в металл, толщину образующейся на металле пленки продуктов коррозии, изменение массы металла или объема поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа, изменение механических свойств металла или его электрического сопротивления и т.д.

Для выражения скорости коррозии металлов приняты показатели коррозии, которые могут быть качественными и количественными.

Качественные показатели коррозии [1, 3, 4, 9, 24]:

1. Внешний вид образца с фотографированием, зарисовкой или кратким описанием и наблюдение за изменением внешнего вида в коррозионном растворе.

2. Характер коррозионного процесса, наличие или отсутствие межкристаллитной коррозии и т.д., установленные, например, микрошлифованием.

3. Наличие анодных и катодных участков корродирующей поверхности металла, обнаруженных с применением цветных индикаторов.

Количественные показатели – это глубинный показатель коррозии, массовый показатель коррозии, объемный показатель коррозии, изменение механических свойств и другие, которые определяются средней скоростью процесса во времени [1, 3, 4, 9, 20, 24].

Глубинный показатель коррозии (K_{π}) оценивает глубину коррозионного разрушения металла Π в единицу времени τ (например, мм/год):

$$K_{\pi} = \frac{\Pi}{\tau}. \quad (1)$$

Возможно также измерение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии в единицу времени.

Массовый показатель коррозии (K_m^\pm) характеризует изменение массы m образца металла на единице площади S и в единицу времени τ (например, кг/(м²·с):

$$K_m^\pm = \frac{m}{S \cdot \tau}. \quad (2)$$

Этот показатель может быть отрицательным, если масса металла за время испытания после удаления продуктов коррозии уменьшилась, и положительным, если масса образца за время испытания увеличилась.

Если известен состав продуктов коррозии металла, то можно сделать пересчет положительного показателя изменения массы K_m^+ в отрицательный K_m^- и наоборот по формуле

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_{ок} \cdot A_{Me}}{n_{Me} \cdot A_{ок}}, \quad (3)$$

где A_{Me} – атомная масса металла;

$A_{ок}$ – атомная масса оксида;

n_{Me} – валентность металла;

$n_{ок}$ – валентность оксида.

В случае равномерной коррозии металла можно сделать пересчет от отрицательного массового показателя коррозии к глубинному по формуле

$$K_{II} = \frac{K_m^- \cdot 8,76}{\rho_{Me}}, \quad (4)$$

где ρ_{Me} – плотность металла.

Объемный показатель коррозии (K_v) указывает объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа ΔV , приведенного к нормальным условиям и отнесенного к единице поверхности металла и в единицу времени (например, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$):

$$K_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \tau}. \quad (5)$$

Так, например, при коррозии металла в растворах кислот скорость коррозии может быть определена по количеству выделившегося водорода V по формуле [60]

$$K_v = \frac{V \cdot 273(P - P_{H_2O})}{S\tau(273 + t)760},$$

где P – внешнее атмосферное давление при проведении испытаний;

P_{H_2O} – давление насыщенного водяного пара при температуре испытаний;

t – температура испытаний.

Используется также механический показатель коррозии. Он характеризует изменение какого-либо механического свойства металла за время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Например, прочностной показатель коррозии (K_σ):

$$K_\sigma = \frac{\Delta \sigma_r}{\sigma_0}, \quad (6)$$

где $\Delta \sigma_r$ – изменение предела прочности при растяжении за время коррозии;

σ_0 – предел прочности при растяжении до начала коррозионного процесса.

Существует также показатель изменения электрического сопротивления, применяемый при исследовании коррозии тонкого листового материала, очаговый показатель (K_N), характеризующий число очагов коррозии, отнесенных к единице поверхности металла в единицу времени, и др.

Для качественной и количественной оценки коррозионной стойкости металлов и средств защиты в определенных условиях предназначен ряд шкал коррозионной стойкости (см. табл. 2). Наиболее распространенной и рекомендуемой ГОСТ является десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов.

Таблица 2

Десятибалльная шкала оценки коррозионной устойчивости металлов

| Балл | Глубина коррозионного проникновения, мм/год | Скорость коррозии, г/м ² ·час | | | | Характеристика устойчивости металла |
|------|---|--|----------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| | | Железо и железные сплавы | Медь и медные сплавы | Свинец и свинцовые сплавы | Алюминий и алюминиевые сплавы | |
| 1 | <0,001 | <0,0009 | <0,001 | <0,0013 | <0,0003 | ПоУ |
| 2 | 0,001-0,005 | 0,0009-0,045 | 0,001-0,005 | 0,0013-0,0065 | 0,0003-0,0015 | ПУ |
| 3 | 0,005-0,010 | 0,0045-0,009 | 0,005-0,01 | 0,006-0,013 | 0,0025-0,003 | ПУ |
| 4 | 0,01-0,05 | 0,009-0,045 | 0,01-0,05 | 0,013-0,065 | 0,003-0,025 | У |
| 5 | 0,05-0,10 | 0,045-0,09 | 0,05-0,10 | 0,065-0,13 | 0,025-0,03 | У |
| 6 | 0,1-0,5 | 0,09-0,45 | 0,1-0,5 | 0,13-0,65 | 0,03-0,15 | ПнУ |
| 7 | 0,5-1,0 | 0,45-0,9 | 0,5-1,0 | 0,65-1,3 | 0,15-0,3 | ПнУ |
| 8 | 1,0-5,0 | 0,9-4,5 | 1,0-5,0 | 1,3-6,5 | 0,3-1,5 | СУ |
| 9 | 5,0-10,0 | 4,5-9,0 | 5,0-10,0 | 6,5-13,0 | 1,5-3,0 | СУ |
| 10 | >10,0 | >9,0 | >10,0 | >13,0 | >3,0 | НУ |

ПоУ – Полностью устойчивый; **ПУ** – Повышенная устойчивость; **У** – Устойчивый;

ПнУ – Пониженная устойчивость; **СУ** – Слабоустойчивый; **НУ** – Неустойчивый.

При грубой оценке коррозионной стойкости металлов лучше всего руководствоваться группами стойкости, а при более точной оценке – баллами.

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов не является универсальной, поскольку многие отрасли техники имеют

свои допуски на коррозию. Так, в химической промышленности для часто сменяемых металлических деталей (батареи, сифоны и др.) допустимое значение скорости коррозии составляет 6,0 мм/год, в то время как для металлических воздухопроводов эта скорость не должна превышать 0,05 мм/год [24].

Сравнивать различные металлы по значению скорости коррозии в данной среде можно лишь в том случае, если кривые кинетики коррозии имеют близкий характер [1, 24]. Если сравнивать среднюю скорость коррозии трех металлов при длительном испытании τ_1 (рис. 7), то наиболее стойким является металл 3, наименее стойким – 1, а при более длительном испытании – наоборот. Вот почему для надежного суждения о коррозионной стойкости металла необходимо иметь не отдельные значения скорости коррозии, а кривые кинетики коррозии.

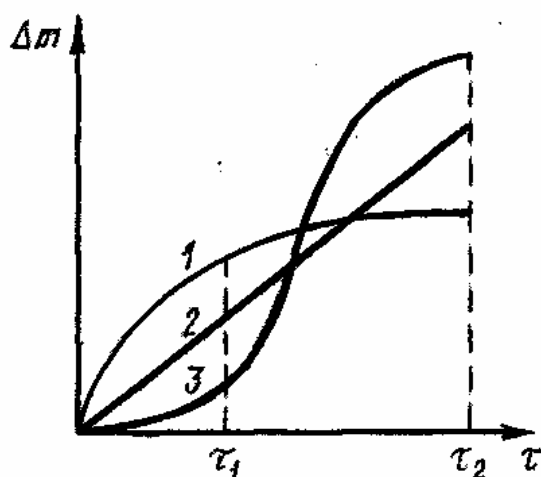


Рис. 7. Кинетика коррозии трех металлов:
 1 – уменьшение скорости во времени; 2 – постоянная скорость во времени; 3 – длительное увеличение скорости во времени

Локальная коррозия металла оборудования продолжает оставаться острой проблемой. Большинство аварийных ситуаций возникает гораздо чаще из-за локального разрушения металла, чем в результате общей коррозии. Локальные виды коррозии – это питтинговая, язвен-

ная, межкристаллитная и другие, прогнозирование и контроль которых сложен и неоднозначен.

Оценка стойкости сталей к питтинговой коррозии может быть определена в соответствии с требованиями ГОСТ 9.912. В качестве характеристики питтинговой коррозии, например, можно оценить питтинговый фактор $ПФ$ (среднее число питтингов на поверхности образца при глубине h и диаметре d самого глубокого питтинга) по формуле

$$ПФ = \frac{h}{V_m}, \quad (7)$$

где V_m – скорость общей коррозии по изменению массы образца.

Ошибка в расчете и определении питтингового фактора составляет $\pm 2\%$. Условный объем самого глубокого питтинга (с допущением о форме питтинга в виде шарового сегмента) при ошибке в расчете не более $\pm 5\%$ рассчитывается по формуле

$$V = 1/6\pi h(3r^2 + h^2), \quad (8)$$

где V – объем;

r – радиус плоского сечения.

Глава 1

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

1.1. Основы химической коррозии металлов

Химическая коррозия наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов горения и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и др.)

Наиболее распространенным и важным с практической точки зрения видом химической коррозии металлов является газовая коррозия – коррозия металлов в газах при высоких температурах. Поведение металлов при высоких температурах имеет большое практическое значение и может быть описано с помощью двух важных характеристик – жаростойкости и жаропрочности [1, 24].

Жаростойкостью называют способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газа при высоких температурах.

Жаропрочностью называют способность металла сохранять при высоких температурах достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

Область существования высокотемпературной газовой коррозии характеризуется определенным интервалом температур. Нижняя граница соответствует температуре конденсации пара на поверхности металла, т.е. «точке росы», и зависит от парциального давления паров воды. При температурах, превышающих «точку росы», начинается область химической газовой коррозии. Верхняя граница определяется жаростойкостью и жаропрочностью [24].

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях. Стремление металла перейти из металлического в ионное состояние характеризуется величиной уменьшения свободной энергии, что и составляет сущность процесса химической коррозии.

Возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия равновесия и самопроиз-

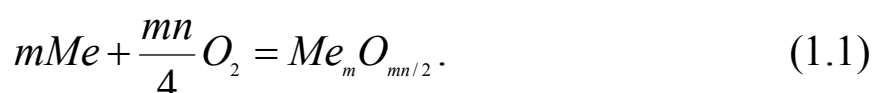
вольности процессов коррозии металлов наиболее удобно пользоваться изобарно-изотермическим потенциалом ΔG – функцией состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных давлениях и температуре равна максимальной полезной работе.

Таким образом, процесс можно охарактеризовать тремя состояниями системы [1, 4, 20, 24]:

- 1) коррозионный процесс невозможен $\Delta G > 0$;
- 2) коррозионный процесс возможен $\Delta G < 0$;
- 3) система находится в равновесии $\Delta G = 0$.

Для решения вопроса о возможности или невозможности протекания какого-либо коррозионного процесса следует воспользоваться справочными данными или произвести расчеты.

Наиболее общим методом расчета ΔG является определение его из данных химического равновесия по уравнению изотермы химической реакции. Так, для наиболее распространенного процесса газовой коррозии металлов реакция окисления металла кислородом описывается уравнением [1, 24]



Уравнение изотермы химической реакции будет представлено следующим образом [1, 24]:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{m_a n / 4}} + \Delta G_T^0, \quad (1.2)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода;

$\Delta G_T^0 = -RT \ln T_p$ – изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала;

m_a – число атомов металла в молекуле оксида;

n – валентность металла.

По уравнению (1.2) можно оценить возможность протекания процесса окисления металла. Так, если $P_{O_2} > (P_{O_2})_{равн}$, то процесс окисления возможен, так как $\Delta G < 0$. Если $P_{O_2} < (P_{O_2})_{равн}$, то процесс окисления невозможен, поскольку $\Delta G > 0$. Таким образом, можно предотвратить газовую коррозию металла, снижая парциальное давление в газовой среде P_{O_2} [1, 24].

Имеются и другие способы определения изобарно-изотермического потенциала, например, по электродвижущей силе гальванического элемента.

1.2. Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы. Основы термодинамики коррозии металлов

Механизм образования поверхностных соединений, их адгезия к металлу и свойства влияют на процесс коррозии. В свою очередь, эти показатели во многом определяются структурой и составом металла.

Металлы имеют кристаллическую структуру, в узлах которой расположены положительно заряженные ионы, а электроны свободно перемещаются в металле.

Наименьшая часть пространственной решетки называется элементарной ячейкой. Если эта ячейка является кубом, то и соответствующая ей решетка будет кубической. Простой кубической решеткой называется такая решетка, у которой атомами или ионами заняты лишь вершины ее элементарных ячеек. Такой тип решетки имеют, например, кристаллы поваренной соли $NaCl$ [1, 20, 24].

Решетка, у которой кроме вершин атомом или ионом занят центр, называется объемно-центрированной. Такое кристаллическое строение имеют литий, натрий, калий, ванадий, хром, α -железо (при температурах до 900 °C).

Гранецентрированной называется такая решетка, у которой материальными частицами заняты центры граней. Такой тип кристалличе-

ской решетки имеют алюминий, никель, медь, свинец, серебро, золото, платина, γ -железо (в интервале температур 900-1400 °С) [24].

Гексагональная ячейка имеет в основании шестиугольник. По такому принципу кристаллизуются бериллий, марганец, кадмий, титан и др. [2].

Различают также плотноупакованные кристаллографические плоскости и решетки.

В ряде случаев кристаллографическая структура определяет коррозионную устойчивость металлов и их сплавов.

Реальные металлические материалы, как правило, являются поликристаллическими, то есть состоят из множества отдельных кристаллов, которые в общем случае имеют неправильную форму и называются кристаллитами, или зернами. В отличие от идеальных кристаллов, в которых атомы кристаллической решетки расположены строго периодически, реальные кристаллы всегда имеют нарушения регулярности структуры (разупорядоченность), которые называются дефектами. Основными причинами отсутствия у реальных конструктивных металлических материалов идеального кристаллического состояния являются неравновесные условия кристаллизации металла, присутствие в его составе легирующих и примесных элементов, деформация кристаллической решетки вследствие воздействия на нее в процессе изготовления изделий механических, термических, радиационных и других факторов [1-4, 24].

Дефекты кристаллических решеток изменяют заданные свойства металлов, влияют на его химические и электрохимические характеристики [1]. Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью, и они являются первыми очагами коррозии. Посторонние примеси концентрируются у линейных дислокаций и дырок по границам зерен. Эти сегрегации могут увеличивать окисление металла, облегчать образование питтингов. Любой вид неоднородности усиливает как химическую, так и электрохимическую коррозию.

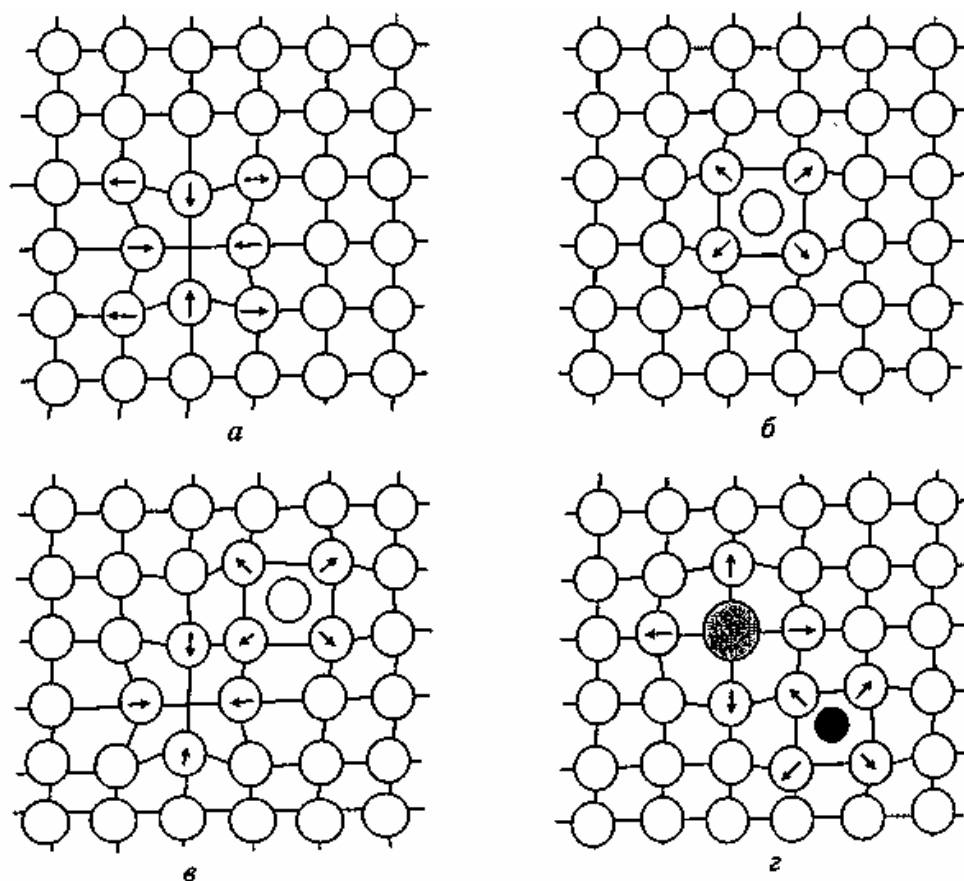


Рис. 1.1. Точечные дефекты в кристаллах:
a – вакансия; *б* – дислоцированный атом; *в* – дефект Френкеля;
г – примесные атомы внедрения
 (стрелками указаны направления смещения атомов в кристаллической решетке)

Наличие примесей, очагов остаточного напряжения приводит к увеличению скорости коррозии. Для того чтобы уменьшить или устранить эти явления, проводят технологические операции: закалку, отжиг и т.д.

Известны четыре типа точечных дефектов [1, 24]: вакансии, примесные атомы замещения и внедрения, дислоцированные атомы и дефекты Френкеля (рис. 1.1).

Вакансии (рис. 1.1, *a*) – наиболее часто встречающиеся точечные дефекты, которые представляют собой свободные узлы в кристаллической решетке.

Вакансии возникают за счет тепловых колебаний атомов, при воздействии на металл механических напряжений, радиоактивного излучения и других факторов. При образовании вакансий кристалли-

ческая решетка искажается, а ближайшие атомы смещаются от своего равновесного состояния.

Дислоцированные атомы (рис. 1.1, б) – атомы основного металла, смещенные из своих равновесных положений в межузельные пространства; местами их расположения являются пустоты наибольшего объема.

Если вакансии и дислоцированные атомы образуются одновременно, то возникают парные дефекты, называемые дефектами Френкеля (рис. 1.1, в), концентрация которых в металлических материалах ниже, чем остальных точечных дефектов. Точечные дефекты существенно влияют на процессы диффузии ионов металла при образовании поверхностных оксидных пленок.

Дислокации являются линейными дефектами кристаллической решетки металла. Они возникают в процессе затвердевания охлаждающегося металла и при механических воздействиях на металл.

В реальных металлических материалах дислокации образуют сплошную трехмерную сетку с узлами. В узлах происходит пересечение отдельных дислокаций, расстояние между которыми оценивается как $\approx 10^{-6}$ м [24].

К плоскостным и поверхностным дефектам кристаллической решетки (рис. 1.2 и 1.3) относят границы, разделяющие различно ориентированные области. Например, границы зерен (рис. 1.2, а, в, г), блоков (рис. 1.3, б), двойников (рис. 1.2, б). Типы границ различаются углом разориентировки Ω (рис. 1.3, а). Чем больше величина угла разориентировки, тем выше энергия кристаллической решетки, но всегда энергия решетки, содержащей поверхностные дефекты, выше, чем содержащей линейные [1, 24].

Дефекты кристаллической решетки способствуют протеканию в металле процессов диффузии и фазовых превращений. Взаимодействие дефектов, приводящее к снижению энергии кристаллической решетки, – характерное явление для металлических материалов.

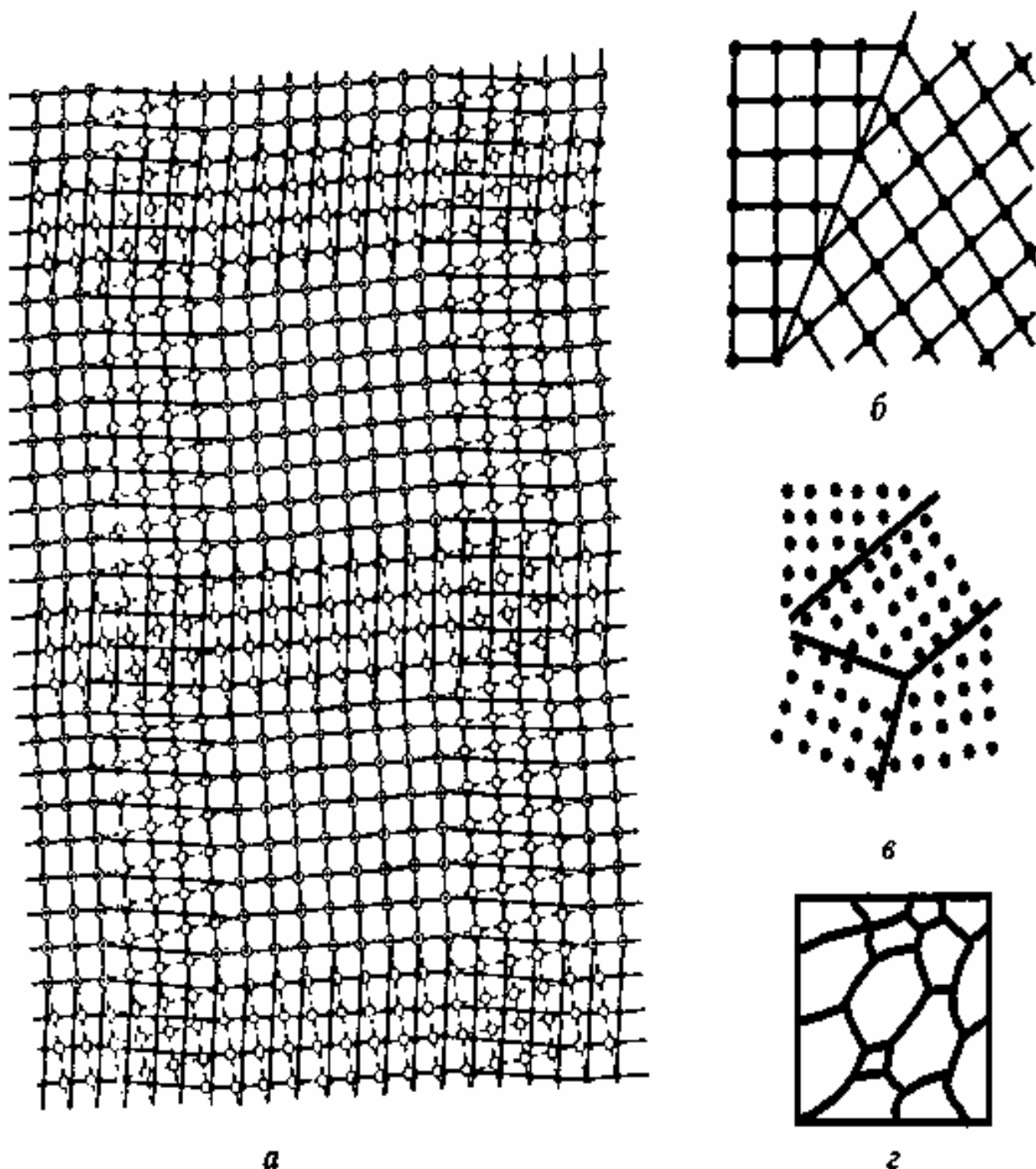


Рис. 1.2. Строение границ в простой кубической решетке:
a – граница скручивания; *б* – двойник с когерентной границей;
в, z – границы зерен, разориентированные под большим углом;
z – общий вид

При затвердевании жидкого металла происходит изменение его агрегатного состояния с жидкого на твердое, в процессе которого атомы располагаются упорядоченно. Объем тела при затвердевании уменьшается на 2-6% за счет уменьшения межатомного расстояния.

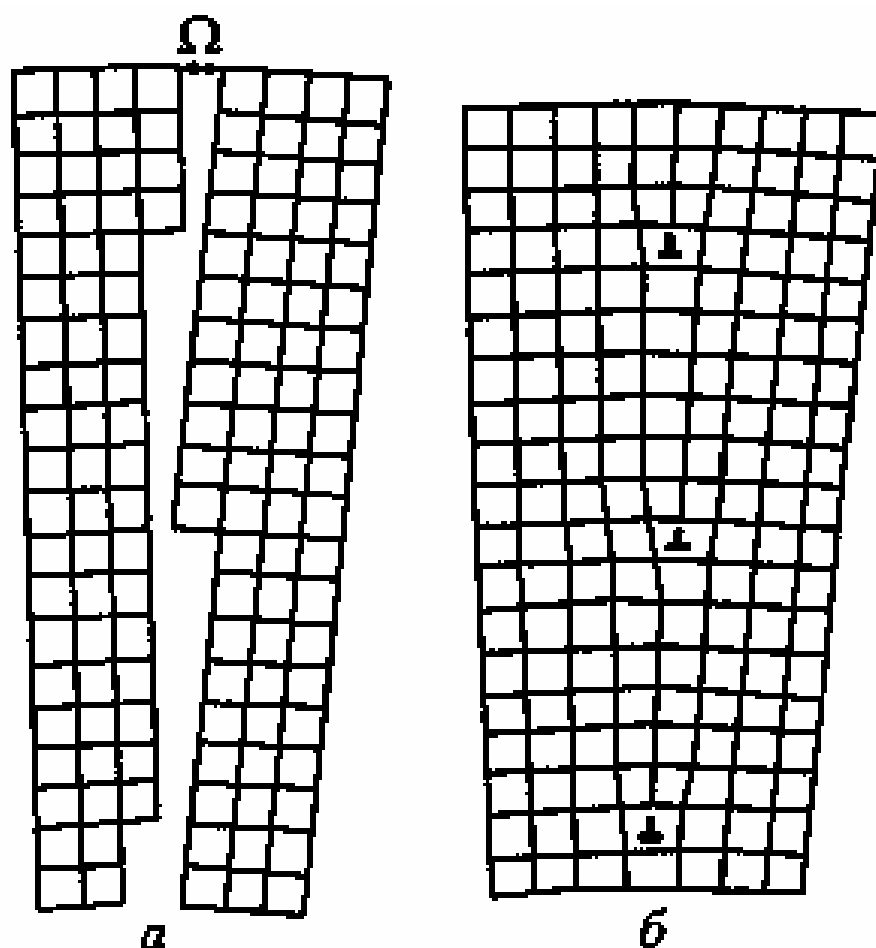


Рис. 1.3. Образование малоугловой границы:
а – расположение двух кристаллов с углом разориентировки;
б – малоугловая граница

При затвердевании в структуре слитка образуются макродефекты – трещины, раковины, пустоты и микродефекты – вакансии, дислокации, дефекты упаковки, границы раздела. Любой вид дефекта приводит к увеличению скорости коррозии. Для повышения коррозионной стойкости металла производят технологические операции, такие как закалка, отжиг и др.

Легирование повышает коррозионную стойкость металла, и он становится многокомпонентным сплавом. Легирующие и примесные элементы могут вступать друг с другом во взаимодействие, образуя фазы, однородные по структуре и составу (интерметаллиды) и ограниченные поверхностями раздела. В конструкционных металлах таких фаз может быть несколько [1].

В сплавах могут существовать твердые растворы замещения и внедрения. В растворах замещения атомы компонентов могут замещать друг друга в любом месте узла кристаллической решетки. В растворах внедрения атомы растворенного компонента располагаются между узлами решетки растворителя.

Состояние любого сплава можно описать при помощи диаграммы состояния (равновесия), зависимости фазового строения, химического состава от температуры.

Большинство коррозионных реакций являются обратимыми, и при помощи законов термодинамики можно определить вероятность образования соединения [24].

Изменение внутренней энергии связано с количеством выделяемой теплоты Q и величиной совершаемой работы A :

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.3)$$

Энергия вещества при постоянном давлении характеризуется энтальпией

$$H = U + PV. \quad (1.4)$$

Сравнивая уравнения (1.3) и (1.4), видим, что

$$\Delta H_p = -Q, \quad (1.5)$$

где ΔH_p – энтальпия при постоянном давлении.

Такое равновесие связано с различием в энергии молекул, с вероятностью состояния исходных веществ и продуктов реакции. Количественно вероятность состояния можно определить по величине энтропии ΔS [24].

Движущей силой процесса является изобарно-изотермический потенциал ΔG , который является свойством вещества, выражающим

одновременно как энтальпию, т.е. энергию, так и энтропию – степень беспорядка. Эти величины связаны уравнениями [1, 9, 24]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (1.6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (1.7)$$

где K – константа равновесия.

1.3. Коррозия металлов в неэлектролитах

Коррозия в неэлектролитах – это коррозия в жидкостях, не проводящих электрический ток. К неэлектролитам относятся, например, бром, расплавленная сера, многие органические вещества (бензол, хлороформ, фенол и т.д.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин), смазочные масла.

Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, и преимущественно по химическому механизму, однако все же приводит к значительным разрушениям металлической аппаратуры.

Расплавленная сера химически активна и реагирует почти со всеми металлами. В ее присутствии сильно корродируют медь, олово, свинец, в меньшей степени – углеродистая сталь и титан, и незначительно – алюминий.

Влажный хлор вызывает сильную коррозию аппаратуры. В его среде стойкостью обладают только титан и неметаллические материалы. При снижении концентрации влаги до 0,04% возможно применение стальной аппаратуры. Для увеличения коррозионной стойкости стальных поверхностей при возможных проскоках недостаточно осушенного хлора рекомендуется покрывать стальные детали защитным слоем никеля. Так, при толщине никелевого слоя в 30 мкм

такие детали сохраняют коррозионную стойкость при 20 °С в хлоре, влажность которого составляет 0,3% [1, 24].

Жидкий бром взаимодействует при комнатной температуре со многими металлами. К ним относятся медь, серебро, алюминий, олово, титан, хром, железо, углеродистая сталь и т.д. Для хранения жидкого брома предложены стальные емкости, гомогенно освинцованные внутри. Применяют также покрытия из чистого никеля.

Коррозионная активность нефти и продуктов ее переработки определяется содержанием в ней соединений серы – сероводорода и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой $(R-SH)$). Эти соединения вызывают коррозию железа, кобальта, никеля, свинца, олова, меди и других металлов за счет образования на поверхности сульфидов и дисульфидов металла типа $RS-Me-SR$.

Чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7% серы, скорость коррозии стали (0,12% С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5% серы [1].

Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды бензинов окисляются под действием кислорода воздуха, образуя органические кислоты.

Металлические изделия, работающие в растворах неэлектролитов, готовят из материалов, устойчивых в данной среде. Высокохромистые стали используют при изготовлении аппаратуры для переработки нефти. Широко применяют нанесение на поверхность стали защитных покрытий.

Процесс коррозии в растворах неэлектролитов можно разделить на ряд стадий, каждая из которых определяет скорость процесса [24]:

- 1) диффузия реагента к поверхности металла;
- 2) хемосорбция реагирующих частиц на металле;
- 3) химическая реакция реагента с металлом;
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхностью металла;

5) диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролита.

Если стадия 3 приводит к образованию пленки продуктов коррозии металла, то последующие стадии могут отсутствовать, т.е. происходит процесс самоторможения, так как затруднена стадия 1.

Влияние температуры на скорость процесса коррозии металла в растворах неэлектролитов описывается уравнением

$$K = Ae^{-Q/RT}, \quad (1.8)$$

где K – константа скорости химической реакции;

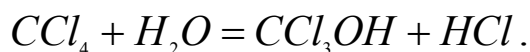
A – постоянная, равная K при $\frac{1}{T} = 0$;

Q – энергия активации химической реакции;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Присутствие в неэлектролитах воды значительно активизирует действие различных примесей, особенно при наличии солей или кислот, что связано с изменением механизма процесса коррозии: химическая коррозия переходит в электрохимическую, и процесс окисления металла ускоряется [24]. Например, сталь в тетрахлориде углерода является коррозионно-стойкой, но при попадании следов влаги происходит гидролиз CCl_4 :



Видно, что образуется агрессивная электропроводная среда, которая вызывает сильную коррозию стали.

1.4. Основные стадии газовой коррозии металлов

Образование продуктов коррозии осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций. На рис. 1.4

представлена схема образования сплошной оксидной пленки при окислении металла кислородом из газовой фазы.

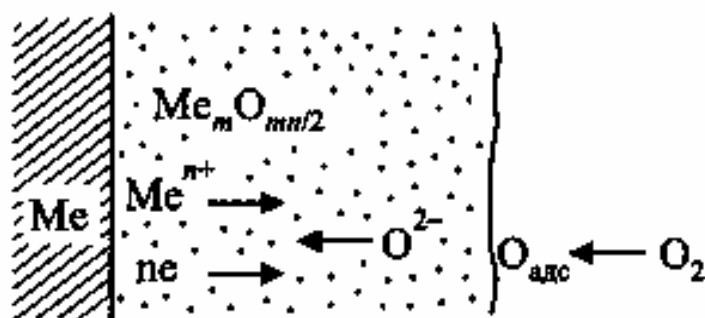


Рис. 1.4. Схема процесса образования пленки на металле

Процесс окисления металла протекает в несколько стадий [24]:

- 1) ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
- 2) перемещение ионов металла Me^{n+} и электронов в слое оксида;
- 3) перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
- 4) адсорбция кислорода на поверхности;
- 5) превращение адсорбированного кислорода в ион O^{2-} ;
- 6) перемещение ионов кислорода O^{2-} в слое оксида;
- 7) реакция образования оксида.

В некоторых случаях отдельные стадии процесса могут выпадать или трансформироваться. Но в целом все стадии процесса взаимосвязаны и протекают последовательно. Суммарная скорость процесса определяется скоростью самой медленной реакции. Например, если медленно протекает стадия (3), то процесс лимитируется внешней диффузией, если (1), (2) или (6) – имеет место контроль процесса за счет внутренней диффузии.

Отличительной особенностью газовой коррозии металла в отдельных случаях является затухание процесса во времени. Это происходит тогда, когда на поверхности металла образуется защитная пленка. Если эта пленка является сплошной и имеет хорошую адге-

зию к поверхности, то она изолирует металл от контакта с агрессивной средой, и коррозия прекращается.

Главным этапом процесса газовой коррозии можно считать адсорбцию окислителя на поверхности металла. Она может быть мономолекулярной и полимолекулярной [1].

Молекулы O_2 адсорбируются на поверхности металла обратимо. Количество адсорбата на единицу поверхности возрастает с увеличением отношения давления кислорода над адсорбатом к давлению насыщенного пара кислорода при соответствующей температуре.

Первоначально происходит мономолекулярная адсорбция, а затем имеет место многослойная физическая адсорбция [24] (рис. 1.5).

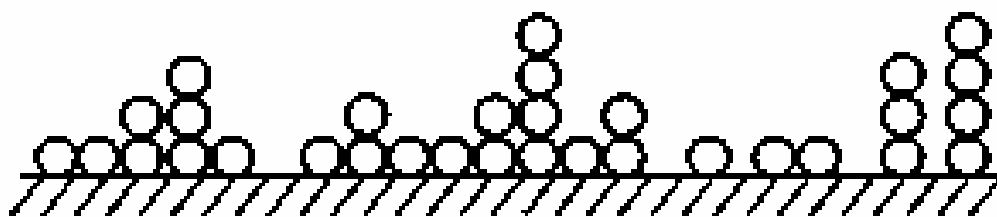


Рис. 1.5. Схема заполнения поверхности адсорбента при многослойной адсорбции

В первый момент кислород поглощается с выделением значительного количества теплоты (понижением изобарного потенциала), т.е. самопроизвольно, в дальнейшем кислород поглощается с меньшим тепловым эффектом.

Химическая связь между адсорбированным кислородом и металлом имеет ионный характер. Электроны металла притягиваются к атомам кислорода, которые превращаются в отрицательные частицы O^{2-} . Оксид формируется, когда взаимное расположение катионов металла и анионов кислорода будет отвечать структуре кристаллической решетки оксида.

Адсорбированные ионы O^{2-} могут проникать под поверхность металла и формировать оксид в его глубине (рис. 1.6) [24].

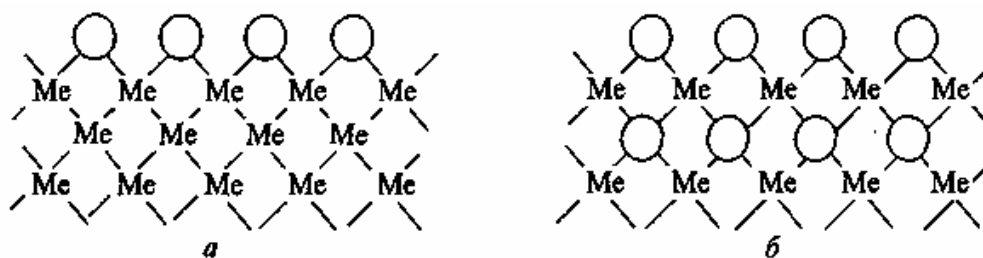


Рис. 1.6. Схема строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (а) и строения оксида (б):

Me – металл; O – кислород

Образование хемосорбированного слоя кислорода происходит быстро, а стадия проникновения ионов кислорода в глубь и формирование оксида – более медленно.

Тонкий слой оксида имеет мелкокристаллическую структуру, которая с ростом температуры может переходить в более крупные зародыши. Такие зародыши охватывают всю поверхность металла, и мелкокристаллическая пленка оксида перекристаллизовывается в более крупные кристаллы.

Так, при химическом взаимодействии углеродистых сталей с кислородом воздуха на поверхности образуется окалина – оксидная пленка, в состав которой при умеренно высоких температурах входит гематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4), при более высоких температурах нагрева (более $575^\circ C$) на поверхности раздела окалина-металл возникает еще один оксид железа – вюстит (FeO) (рис. 1.7). Одновременно с процессом окисления железа идет процесс обезуглероживания поверхности стали, в результате чего цементитная фаза «вымывается» с поверхности стали. При увеличении времени нагрева глубина обезуглероженного слоя увеличивается и может достигнуть нескольких миллиметров, что приведет к снижению прочности и твердости поверхности металла.

С повышением давления скорость коррозии резко возрастает вследствие наличия в газовой среде водорода, который при повышенном давлении вызывает водородное охрупчивание стали.

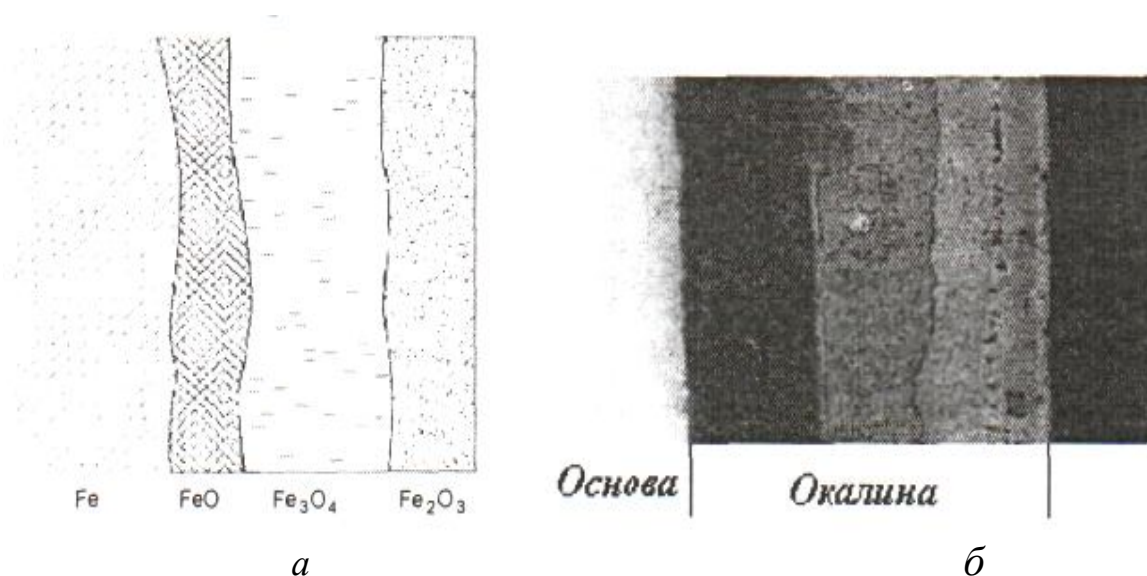


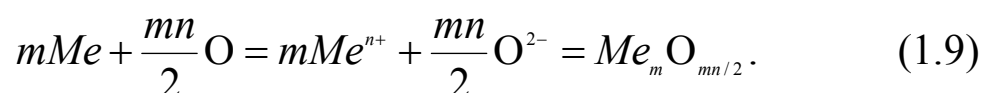
Рис.1.7. Схема (а) и строение (б) окалина, образующейся на железе при его окислении на воздухе

1.5. Защитные пленки на металлах

Большинство металлов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрывается пленкой окисла или другого соединения.

Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является адсорбция окислительного компонента среды (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 и Cl_2) на поверхности металла. После насыщения поверхности металла хемосорбированным окислителем, что происходит почти мгновенно и приводит к образованию окислителя, при низких температурах может иметь место и физическая адсорбция окислителя за счет сил Ван-дер-Ваальса поверх хемосорбированного слоя.

При наличии химического сродства между металлом и окислителем хемосорбированная пленка быстро переходит в состояние оксидной пленки в результате протекания химической реакции [1]:



Таким образом, при химическом взаимодействии окислительный компонент внешней среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение – продукт коррозии, который в большинстве случаев образует на поверхности корродирующего металла пленку.

Толщина пленок продуктов коррозии на металлах h изменяется в широких пределах. Пленки по толщине принято подразделять на три группы [1-4, 15, 20, 24]:

- 1) тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- 2) средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости – см. табл. 1.1), имеющие толщину от 40 нм до 500 нм;
- 3) толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм.

Таблица 1.1

Цвета побежалости материалов

| Углеродистые стали | | Коррозионностойкие стали и жаропрочные сплавы | | |
|--------------------|-------------------|---|-----------------------|---------------|
| Температура, °C | Цвета побежалости | Температура, °C | Цвета побежалости | |
| | | | 12X18H10T | ХН756БТЮ |
| 220 | светло-желтый | 300 | светло-соломенный | – |
| 240 | темно-желтый | 400 | соломенный | светло-желтый |
| 265 | красно-коричневый | 500 | красновато-коричневый | желтый |
| 275 | пурпурно-красный | 600 | фиолетово-синий | коричневый |
| 285 | фиолетовый | 700 | – | синий |
| 295 | васильково-синий | 800 | – | голубой |
| 315 | светло-синий | – | – | – |
| 330-350 | серый | – | – | – |

Цвета побежалости [14] – это не коррозионное, а оптическое явление, они появляются в результате интерференции лучей света, отраженных от поверхности металла (рис. 1.8).

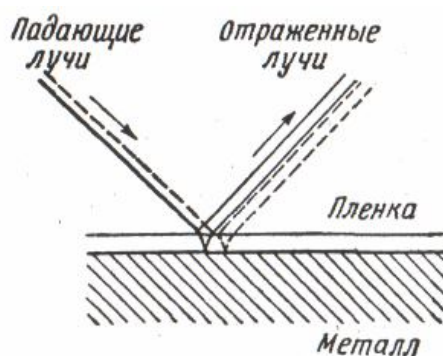


Рис. 1.8. Возникновение цветов побежалости

Погасание происходит, если лучи смещены один относительно другого на нечетное число полуволн. Смещение определяется разницей в длине путей лучей, отраженных от поверхности пленки и металла.

Если коэффициент преломления света в пленке принять равным коэффициенту преломления в воздухе, то условия погасания луча с длиной волны γ будут выполняться при

$$\frac{1}{4}\gamma, \frac{3}{4}\gamma, \frac{5}{4}\gamma \text{ и т.д.}$$

По мере роста пленки затухают лучи света с наиболее короткой длиной волны, т.е. голубые, и отраженный свет, лишенный голубых лучей, кажется желтым или желто-коричневым. При дальнейшем увеличении толщины пленки затухают лучи с большей длиной волны, т.е. зеленые, и кажется, что поверхность металла красного цвета. Затем интерферируют желтые лучи, и поверхность окрашивается в голубые и синие цвета.

При увеличении толщины пленки последовательность цветов снова повторяется. В толстой пленке цвета побежалости исчезают, так как происходит поглощение света вследствие малой прозрачности пленки.

Таким образом, по изменению цвета поверхности металла, покрытого пленкой, и последовательности повторения цветов, вызванного увеличением толщины оксидной пленки и интерференцией лучей света с различной длиной волны, можно определить толщину пленки [14].

Если пленки затрудняют проникновение реагентов к поверхности металла, они обладают защитными свойствами.

Возможность образования пленки, покрывающей сплошным слоем всю поверхность металла, определяется условием сплошности Пиллинга и Бедворса [1, 4]: молекулярный объем соединения, возникающего из металла и окислителя $V_{ок}$, должен быть больше объема металла $V_{ме}$, израсходованного на образование молекулы соединения. В противном случае образующегося соединения не хватает, чтобы покрыть сплошным слоем всю поверхность металла, в результате чего пленка продукта коррозии металла получается рыхлой, пористой.

Таким образом, если $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1$ – пленка не может быть сплошной, если $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} > 1$ – пленка может быть сплошной. Данные по отношениям $\frac{V_{ок}}{V_{ме}}$ для ряда металлов приведены в табл. 1.2.

Отношение объемов соединения металла с окислителем и металла можно рассчитать по формуле

$$\frac{V_{ок}}{V_{ме}} = \frac{M_{ок} \cdot \rho_{ме}}{m \cdot \rho_{ок} \cdot A_{ме}}, \quad (1.10)$$

где $M_{ок}$ – молекулярная масса соединения;

$A_{ме}$ – атомная масса металла;

$\rho_{ок}$ – плотность соединения;

$\rho_{ме}$ – плотность металла;

m – число атомов металла в молекуле соединения.

Однако в реальных условиях в толстых пленках могут возникать такие внутренние напряжения, которые разрушают ее частично или полностью, нарушая сплошность. Таким образом, ориентировочно можно считать, что защитные свойства будут наблюдаться в следующих пределах [1, 4]:

$$2,5 > \frac{V_{ок}}{V_{Me}} > 1. \quad (1.11)$$

Таблица 1.2

Отношение объемов оксида и металла

| Металл | Оксид | $V_{ок}/V_{Me}$ | Металл | Оксид | $V_{ок}/V_{Me}$ |
|-----------|------------------------------------|-----------------|-----------|------------------------------------|-----------------|
| <i>Li</i> | <i>Li₂O</i> | 0,57 | <i>Pb</i> | <i>PbO</i> | 1,15 |
| <i>K</i> | <i>K₂O</i> | 0,48 | <i>Nb</i> | <i>NbO</i> | 1,57 |
| <i>Mg</i> | <i>MgO</i> | 0,79 | | <i>Nb₂O₅</i> | 2,81 |
| <i>Ca</i> | <i>CaO</i> | 0,63 | <i>Ta</i> | <i>Ta₂O₅</i> | 2,32 |
| <i>Sr</i> | <i>SrO</i> | 0,66 | <i>Cr</i> | <i>Cr₂O₃</i> | 2,02 |
| <i>Cu</i> | <i>Cu₂O</i> | 1,67 | <i>Mo</i> | <i>MoO₂</i> | 2,18 |
| | <i>CuO</i> | 1,74 | | <i>MoO₃</i> | 3,45 |
| <i>Ag</i> | <i>Ag₂O</i> | 1,58 | <i>W</i> | <i>WO₂</i> | 1,86 |
| <i>Be</i> | <i>BeO</i> | 1,67 | | <i>WO₃</i> | 3,36 |
| <i>Zn</i> | <i>ZnO</i> | 1,58 | <i>Fe</i> | <i>FeO</i> | 1,77 |
| <i>Cd</i> | <i>CdO</i> | 1,27 | | <i>Fe₃O₄</i> | 2,09 |
| <i>U</i> | <i>UO₂</i> | 1,96 | | <i>Fe₂O₃</i> | 2,14 |
| | <i>U₃O₈</i> | 3,12 | <i>Co</i> | <i>CoO</i> | 1,75 |
| <i>Al</i> | <i>Al₂O₃</i> | 1,31 | | <i>Co₃O₄</i> | 2,00 |
| <i>Ti</i> | <i>TiO₂</i> | 1,76 | | <i>Co₂O₃</i> | 2,42 |
| <i>Zr</i> | <i>ZrO₂</i> | 1,60 | <i>Ni</i> | <i>NiO</i> | 1,52 |
| <i>Sn</i> | <i>SnO₂</i> | 1,33 | <i>Pt</i> | <i>PtO</i> | 1,56 |

Уравнение (1.11) не может обеспечивать защитные свойства пленки, существуют дополнительные условия, такие как хорошая адгезия к металлу и физико-химические свойства. Поверхность пленки должна быть прочной, эластичной и иметь с основным металлом близкие значения коэффициентов термического расширения (рис. 1.9 и 1.10).

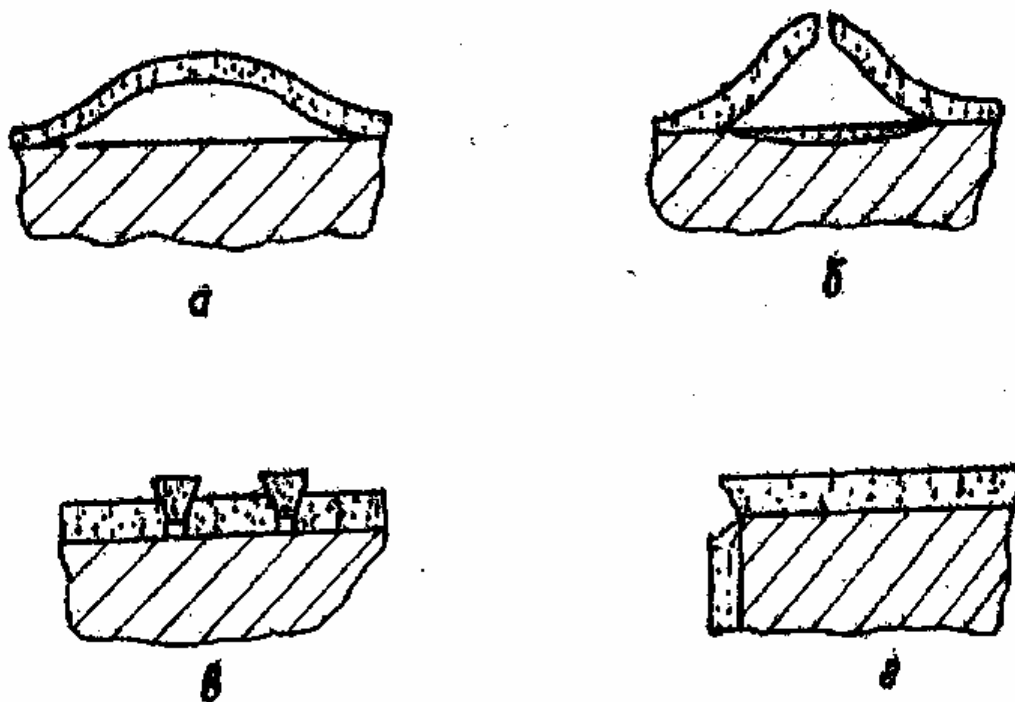


Рис.1.9. Некоторые типы разрушений оксидных пленок при их росте на металлах:

- а* – прочность пленки велика, адгезия к металлу мала;
- б* – прочность пленки и адгезия к металлу малы;
- в* – прочность пленки мала, адгезия к металлу велика;
- г* – растрескивание на углах и кругах изгибов

В защитных пленках на металлах по разным причинам могут возникать следующие напряжения (см. рис. 1.10) [1]:

- внутренние сжимающие напряжения (рис. 1.10, *а*), возникающие при росте оксидной пленки, когда $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} > 1$;
- внутренние напряжения сжатия на неровной поверхности металла, образующие отрывающие усилия (рис. 1.10, *б*);
- внутренние напряжения, возникающие при изменении температуры за счет разных коэффициентов линейного и объемного расширения металла и оксидной пленки;
- механические напряжения, формирующиеся при работе изделия в конструкции и ухудшающие сохранность защитных пленок на металле.

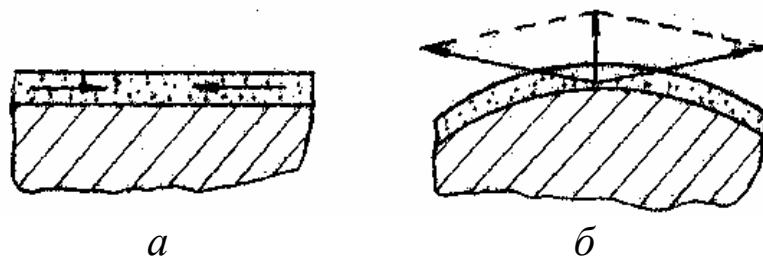


Рис. 1.10. Напряжения в защитных пленках

Скорость газовой коррозии наиболее часто выражают через скорость роста оксидной пленки, т.е. [1, 4, 5]

$$v = \frac{dh}{d\tau}, \quad (1.12)$$

где v – скорость процесса;

h – толщина оксидной пленки;

τ – время процесса.

Существует несколько законов роста пленки во времени [1]: линейный, степенной, логарифмический и др. (рис. 1.11).

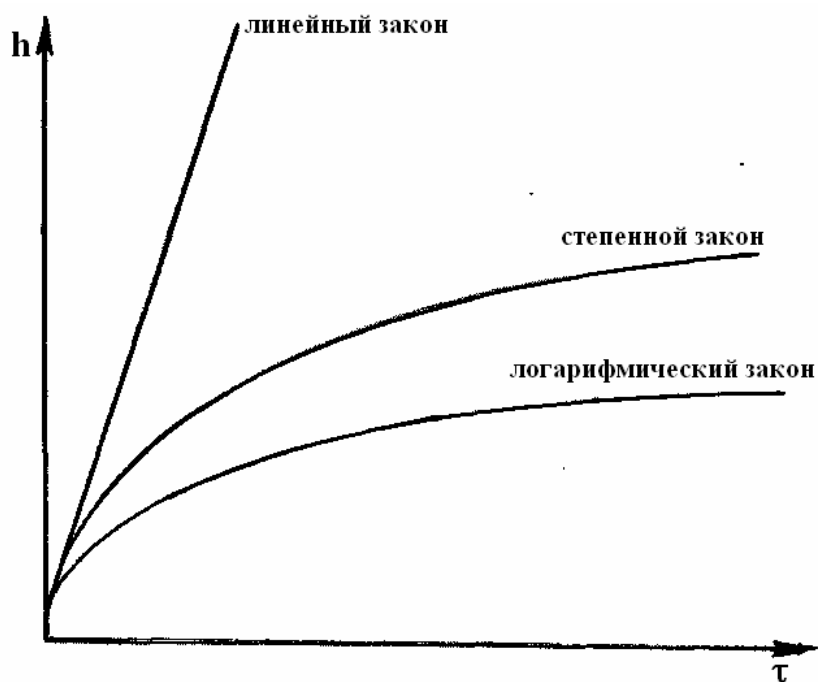


Рис. 1.11. Графическая интерпретация законов роста пленок

Линейный закон [24]. Пусть пленка не является защитной, и окисляющий газ может свободно проникать через нее к поверхности металла и вступать с ним в химическую реакцию (рис. 1.12). В этом случае скорость реакции не зависит от толщины пленки и может быть определена по формуле

$$\frac{dh}{d\tau} = k_c C_0, \quad (1.13)$$

где k_c – константа скорости химической реакции;

C_0 – концентрация окислителя на поверхности металла.

После математических преобразований получим:

$$h = K_1 \cdot \tau, \quad (1.14)$$

где $K_1 = k_c \cdot C_0$ – постоянная величина для данной концентрации окислителя.

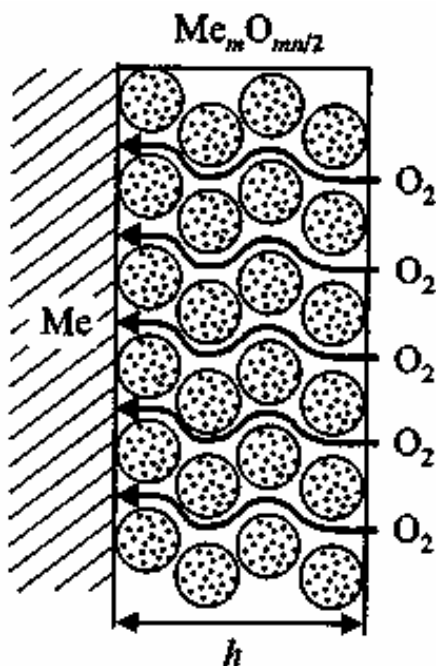


Рис. 1.12. Схема процесса образования пористой оксидной пленки

Таким образом, рост пористой незащищенной пленки контролируется скоростью химической реакции окисления (кинетический контроль) и протекает во времени по линейному закону (рис. 1.13).

Параболический закон [1]. Если на поверхности металла образуется сплошная защитная пленка, то процесс во времени замедлится, так как на скорость коррозии будет влиять диффузия компонента через слой пленки. В этом случае будет работать закон Фика:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{dC}{dh}, \quad (1.15)$$

где K_d – коэффициент диффузии.

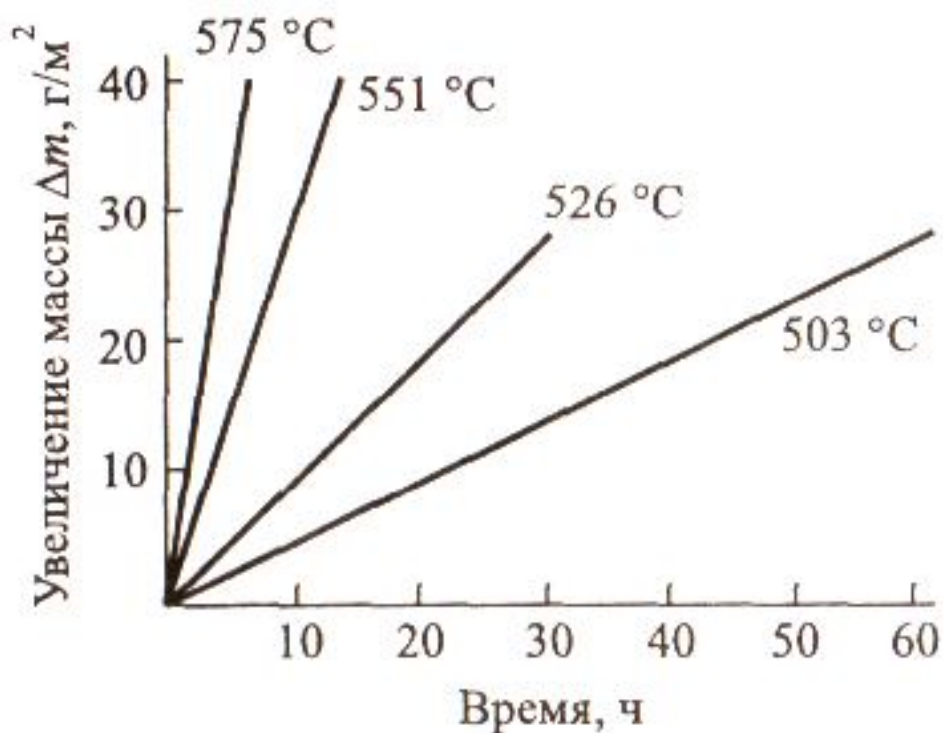


Рис. 1.13. Окисление магния в кислороде при различных температурах

Принимаем, что в процессе окисления устанавливается стационарный режим диффузии, тогда

$$\frac{dC}{dh} = \frac{C_0 - C_1}{h}, \quad (1.16)$$

где C_0 – концентрация кислорода на внешней поверхности пленки на границе с воздухом;

C_1 – концентрация кислорода на внутренней поверхности пленки на границе с металлом.

Тогда:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{C_0 - C_1}{h}. \quad (1.17)$$

Если внутренняя диффузия лимитирует скорость всего процесса, то весь кислород, достигший металла, успевает вступить в реакцию и $C_1 \rightarrow 0$, при этом

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{C_0}{h}. \quad (1.18)$$

После интегрирования получим уравнение, характеризующее параболический закон роста пленок (рис. 1.14):

$$h^2 = K_2 \tau = 2K_d C_0 \tau. \quad (1.19)$$

Сложные законы [1, 4, 24]. Если скорости диффузии и химической реакции окисления соизмеримы, такой процесс можно описать уравнением Эванса:

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{k_c} = C_0 \tau. \quad (1.20)$$

Обозначив $k_c C_0 = K_1$ и $2K_d C_0 = K_2$, получим уравнение, которое отражает сложный параболический закон роста пленок (рис. 1.15):

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau. \quad (1.21)$$

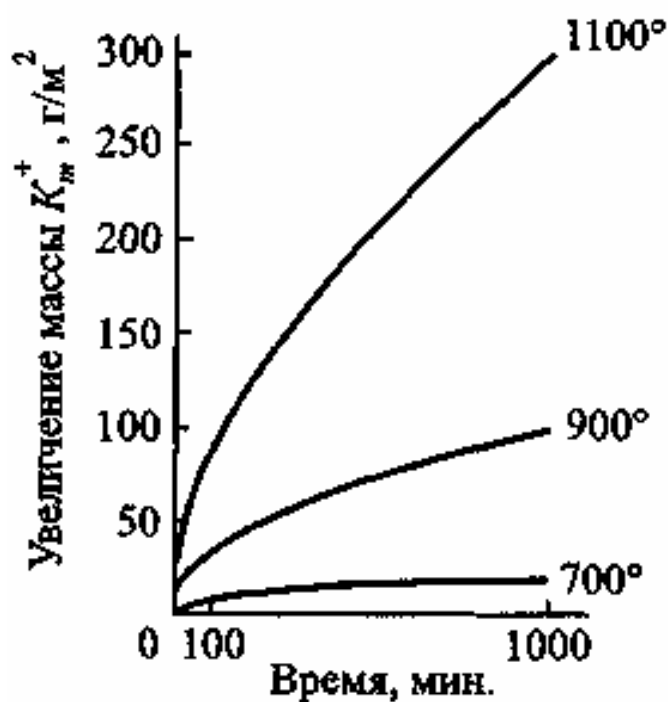


Рис. 1.14. Параболические кривые окисления железа на воздухе при повышенных температурах

В начальной стадии процесса коррозии пленка тонкая, и первым членом уравнения (1.21) можно пренебречь, так как его значение значительно меньше второго, т.е. получим линейный закон роста пленки. По мере роста толщины пленки пренебрегаем вторым членом уравнения (1.21) и наблюдаем параболический закон роста пленки.

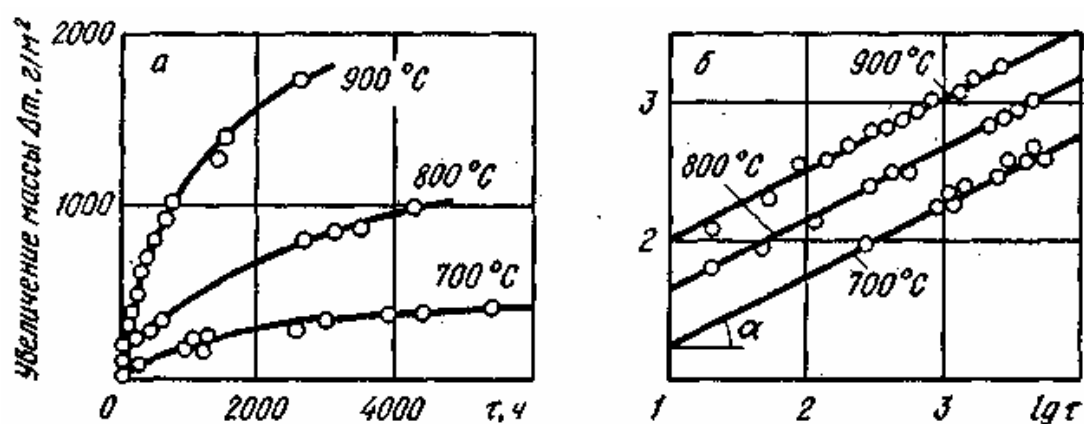


Рис. 1.15. Окисление железа на воздухе при различных температурах (параболический закон роста пленок)

Для ряда металлов установлен логарифмический закон роста пленки, описываемый уравнением [24]:

$$h = \ln(k\tau), \quad (1.22)$$

где k – коэффициент.

Пленки, растущие по логарифмическому закону, обладают наилучшими защитными свойствами.

1.6. Механизм химической коррозии

В процессе образования защитных пленок участвуют ионы Me^{n+} , O^{2-} и электроны. Электрически заряженные частицы – электроны перемещаются в кристаллической решетке продуктов коррозии. Зона роста пленки связана со скоростью движения частиц. Если превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла, то образование оксида происходит на внешней поверхности пленки. Наоборот, если сквозь пленку диффундирует главным образом кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. В большинстве случаев скорости диффузии частиц соизмеримы, и тогда зона роста находится внутри пленки. Схематично это изображено на рис 1.16 [20, 24].

Принято считать, что для большинства случаев основным направлением диффузии является движение атомов или ионов металла через пленку наружу и, в меньшей степени, движение кислорода в обратном направлении.

Оксидные и солевые пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру. Они обладают, как правило, ионной, а в некоторых случаях – электронной проводимостью.

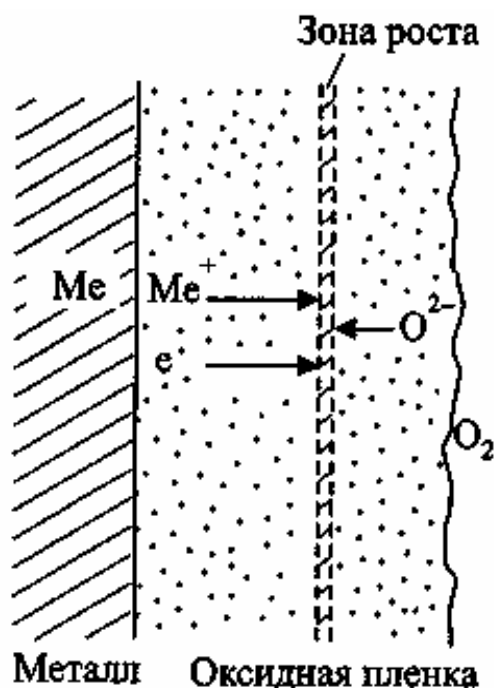


Рис. 1.16. Схема процесса окисления металла

Металлы имеют величину удельной проводимости при обычной температуре от 10^6 до 10^4 сим/см [1]. Проводимость определяется движением свободных электронов.

Полупроводники имеют величину удельной проводимости при обычной температуре от 10^5 до 10^{-10} сим/см. Движение электронов может быть обусловлено тепловой флуктуацией (n -проводимость) или перемещением связанных ковалентных электронов по вакантным местам (дыркам) валентной зоны (p -проводимость) [4, 24].

Носителями зарядов являются также положительно или отрицательно заряженные ионы.

Следует различать два типа направленного перемещения частиц в пленке [24]:

- движение ионов в сторону их меньшей концентрации, т.е. процесс диффузии;
- перемещение ионов под влиянием электрического поля, или миграция.

Ион металла имеет меньший радиус, чем соответствующий атом металла. Следовательно, от металла сквозь пленку будут двигаться в основном ионы металла и электроны (рис. 1.16). Диффузия ионов кислорода происходит навстречу ионам металла. Ионизация кислорода при этом осуществляется на внешней поверхности пленки [24]. Поэтому металлические ионы имеют большую подвижность при диффузии, и зона роста пленки сдвинута к внешней границе.

Возможно движение атомов или ионов между узлами кристаллической решетки (рис. 1.17), или же через пустые узлы в решетке, или по дислокациям и границам зерен (рис. 1.18) [24].

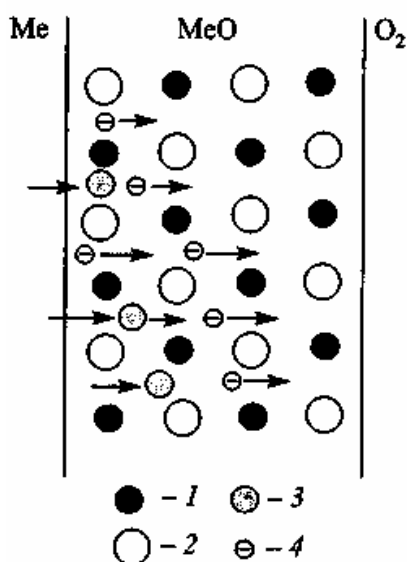


Рис. 1.17. Схема диффузии при росте пленки типа ZnO :

1 – катионы металла в узле решетки; 2 – анион кислорода;
 3 – катион металла в междоузельном пространстве; 4 – электрон

Различают два типа оксидов [1, 24]:

– оксиды с избытком ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом. Такие оксиды увеличивают свою электропроводность при нагреве в восстановительной атмосфере;

– оксиды с избытком ионов кислорода по сравнению со стехиометрическим составом. Такие оксиды увеличивают электропроводность при нагреве в окислительной атмосфере.

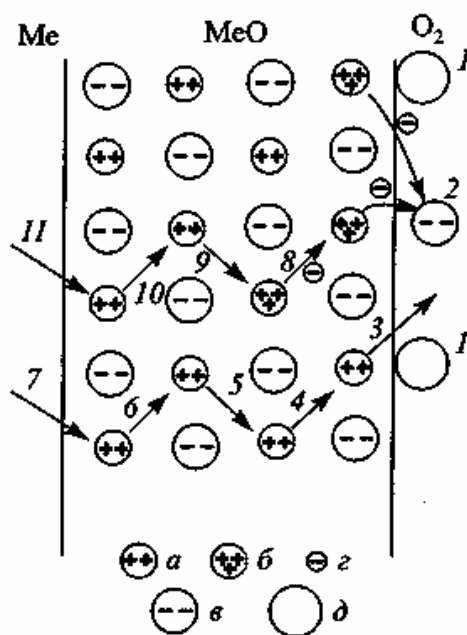


Рис. 1.18. Схемы диффузии при росте пленки Cu_2O :

- 1 – адсорбированный атом кислорода; 2 – атом кислорода, ассимилируя от соседних ионов металла два электрона, превращается в ион;
 3, 4, 5, 6, 7 – катион металла перемещается по пустым местам;
 8, 9, 10, 11 – электрон переходит от катиона меньшей валентности к катиону большей валентности; а, б – двух- и трехвалентный катион металла;
 в – анион кислорода; г – электрон; д – атом кислорода

Вагнером была разработана ионно-электронная теория окисления металлов. В соответствии с этой теорией в пленке происходит не только диффузия ионов за счет градиента концентраций, но и направленная миграция ионов в электрическом поле, создаваемом разницей потенциалов на внешней и внутренней поверхностях оксида.

Предполагается [24], что процесс роста пленки – результат работы своеобразного гальванического элемента, у которого поверхность металла на границе с пленкой является анодом, т.е. поставляет катионы и электроны, а поверхность пленки на границе с реагентом – катодом, на котором атомы кислорода принимают электроны. Пленка, обладая смешанной ионно-электронной проводимостью, работает одновременно как внутренняя и внешняя цепь замкнутой ячейки.

Образовавшиеся на поверхности металла положительные ионы и электроны перемещаются в пленке отдельно.

Электроны перемещаются с большей скоростью. Диффузия ионов протекает в результате перемещения их по дефектным местам кристаллической решетки оксида.

Атомы кислорода, принимая электроны, превращаются в ионы O^{2-} , которые двигаются навстречу ионам металла, и внешняя поверхность пленки оксида, на которой кислород принимает электроны, становится катодной поверхностью.

Встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле, т.е. можно рассчитать основные константы уравнения кинетики исходя из электрических параметров и закономерностей, таких как величины ионной и электронной проводимости, число переноса ионов и электронов и закон Ома.

Расчеты показали, что если оксид обладает электроизолирующими свойствами, то дальнейшего окисления металла не происходит, этим, например, можно объяснить стойкость алюминия к процессам окисления.

1.7. Влияние внутренних и внешних факторов

Защитные свойства пленок зависят от многих факторов: природы и состава сплава, температуры, давления и состава газа.

Для улучшения защитных свойств в сплав вводят легирующие элементы, которые повышают жаростойкость. Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования прочных защитных оксидных пленок. Эти элементы широко используются для легирования стали с целью повышения жаростойкости (рис. 1.19) [24]. При высокой температуре более жаростойкой является аустенитная структура стали. С увеличением содержания феррита жаростойкость двухфазных сталей уменьшается, а степень окисления повышается. Это объясняется тем, что на двухфазных сталях образуются пленки с большими внутренними напряжениями, которые приводят к разрушению пленок.

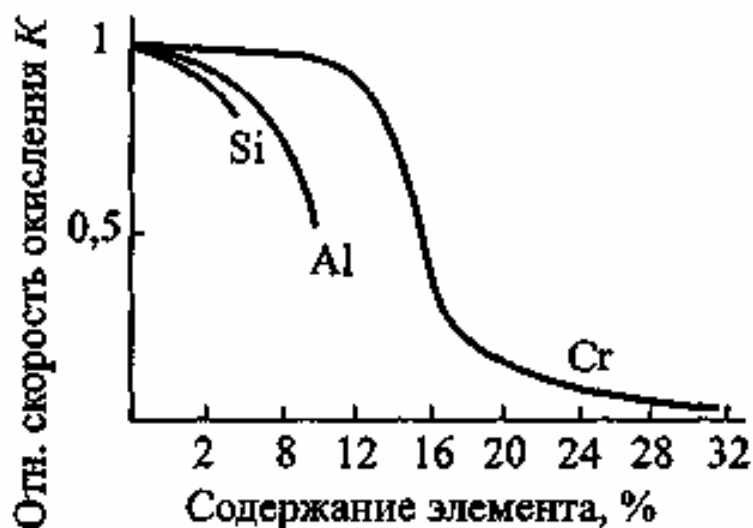


Рис. 1.19. Влияние легирующих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали

Деформация металла также способствует разрушению пленки и увеличивает скорость коррозии.

Температура оказывает значительное влияние на процессы газовой коррозии. Термодинамическая вероятность протекания большинства реакций, которые приводят к образованию защитных пленок, с повышением температуры падает. В то же время рост температуры способствует увеличению скорости реакции. Поэтому в пределах термодинамической возможности с увеличением температуры скорость коррозии возрастает (рис. 1.20) и может быть описана уравнением [1, 4, 24]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (1.23)$$

где k — константа скорости химической реакции;

A — постоянная, формально равная k при экстраполяции на $\frac{1}{T} = 0$;

E — энергия активации химической реакции.

В табл. 1.3 показано влияние температуры на состав образующихся пленок [1, 24].

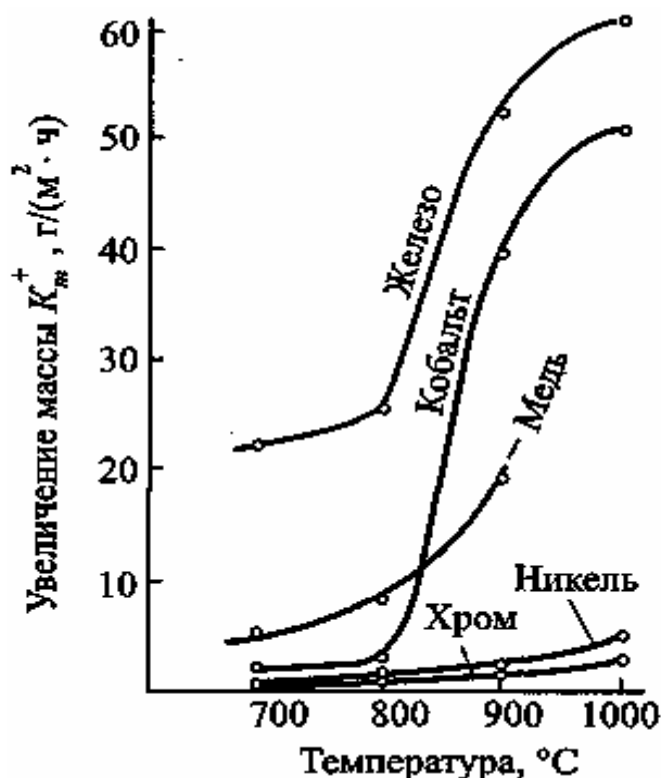


Рис. 1.20. Скорость окисления некоторых металлов в атмосфере кислорода

Таблица 1.3

Состав оксидных пленок на металле

| Температура, °C | Состав пленки | Закон роста |
|-----------------|-------------------------|-----------------|
| < 400 | Fe_2O_3 | логарифмический |
| 400–575 | $Fe_3O_4; Fe_2O_3$ | параболический |
| 575–730 | $FeO; Fe_3O_4; Fe_2O_3$ | параболический |

При попеременном нагреве металла увеличивается скорость его окисления, при этом в оксидной пленке возникают термические напряжения, образуются трещины, и она начинает отслаиваться от поверхности металла.

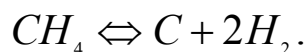
Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующегося соединения, то термодинамически окисление металла прекращается.

Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному из величины давления кислорода.

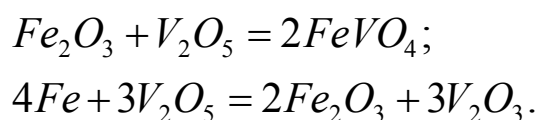
Если скорость реакции определяется процессом диффузии в защитной пленке, то четкой зависимости от давления газа не наблюдается.

Существенное увеличение скорости окисления металла с повышением содержания и концентрации кислорода в газовой среде наблюдается только при невысокой концентрации кислорода в какой-либо нейтральной атмосфере. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси не сопровождается соответствующим увеличением скорости газовой коррозии.

Большое влияние на скорость коррозии оказывают примеси [1, 24]. Загрязнение воздуха CO_2 , SO_2 , парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии низкоуглеродистой стали в 1,5-2,0 раза. При увеличении содержания оксида углерода скорость окисления стали понижается. Это явление связывают с тем, что при большом содержании CO на границе «сталь-газ» устанавливается равновесие: $2CO = C + CO_2$, образующийся при этом атомарный углерод диффундирует в сталь с образованием карбида железа – цементита, т.е. происходит науглероживание стали. Аналогичный процесс при высоких температурах может иметь место и в атмосфере углеводородов. Например, в среде метана устанавливается равновесие и отмечается науглероживание стали:



В процессе горения топлива возможно образование оксида ванадия. Зола с V_2O_5 попадает на поверхность стальных деталей и способствует повышению скорости окисления стали. Это явление получило название ванадиевой коррозии. Причина ванадиевой коррозии заключается в легкоплавкости V_2O_5 и способности растворять железо и оксидные пленки на железе с образованием соединений ванадия [1]:



В аппаратах металлы подвергаются взаимодействию с такими газами, как O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , которые вместе с повышенной температурой ускоряют разрушение металла (рис. 1.21 и табл. 1.4) [24].

Таблица 1.4

Поведение сталей в газовых средах

| № п/п | Металл | Условия коррозии |
|-------|---------|--|
| 1 | Железо | Высокая коррозия во всех рассмотренных газовых средах, которая увеличивается в интервале температур от 700 до 900 °С |
| 2 | Хром | Высокая жаростойкость во всех рассмотренных газовых средах |
| 3 | Никель | Сильно корродирует в атмосфере SO_2 и относительно устойчив в остальных рассмотренных средах |
| 4 | Кобальт | Имеет высокую скорость коррозии в среде SO_2 , которая возрастает с ростом температуры от 700 до 900 °С |
| 5 | Медь | Устойчива в среде SO_2 и сильно корродирует в атмосфере кислорода |

Различия в скорости коррозии можно объяснить защитными свойствами образующихся на металле пленок продуктов коррозии.

1.8. Жаростойкое легирование. Основные легирующие элементы

В химических и нефтехимических производствах металлические конструкции и изделия эксплуатируются при повышенных температурах, больших давлениях, высокой агрессивности среды.

Современная техника противокоррозионной защиты располагает рядом эффективных способов увеличения стойкости металлов и сроков их эксплуатации [1, 11, 16, 24]. Применительно к условиям газо-

вой коррозии одним из наиболее часто используемых способов является жаростойкое легирование с целью получения сплавов, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью.

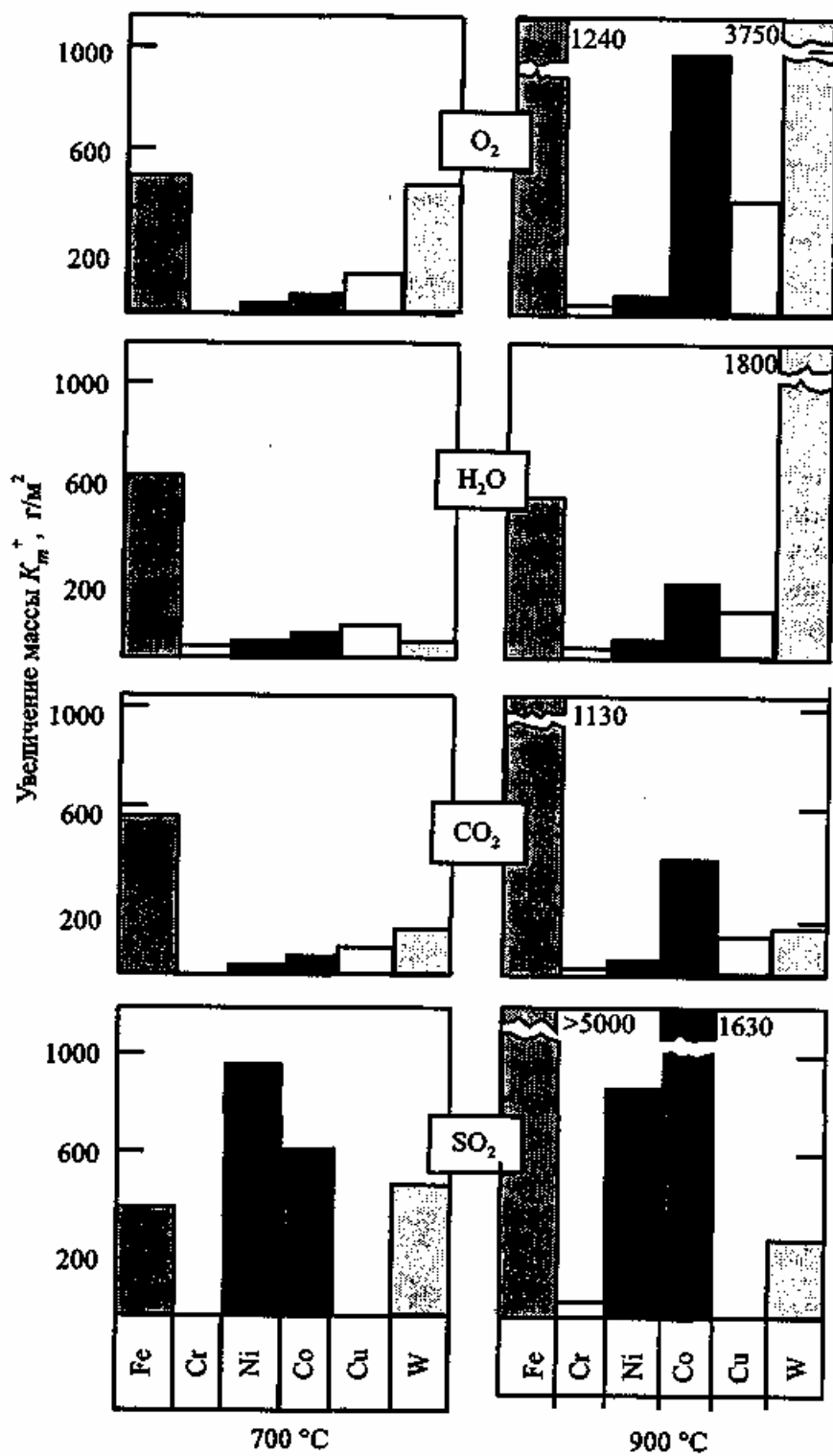


Рис. 1.21. Скорость газовой коррозии некоторых металлов в атмосферах: O₂, H₂O, CO₂ и SO₂ за 24 часа при 700 °C и 900 °C

В зависимости от предполагаемого механизма действия легирующих добавок различают три теории жаростойкого легирования, которые не вступают в противоречие, а дополняют друг друга [1].

1. Ионы легирующего компонента входят в кристаллическую решетку оксида основного металла, уменьшая его дефектность и, соответственно, скорость диффузии. Эта теория имеет ограниченную область применения. Например, когда при легировании в оксидной пленке образуется новая фаза или скорость окисления определяется не диффузией ионов.

2. Легирующий компонент образует на поверхности сплава свой защитный оксид, препятствующий окислению основного металла.

3. Легирующий компонент с основным металлом образует двойные оксиды типа шпинелей (группа минералов с кристаллической решеткой, аналогичной метаалюминату магния $MgAl_2O_4$), обладающих повышенными защитными свойствами. При образовании двойных оксидов типа $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ и других возможность возникновения вюститной фазы (FeO) затруднена (табл. 1.5). На рис. 1.22 показана структура решетки шпинели.

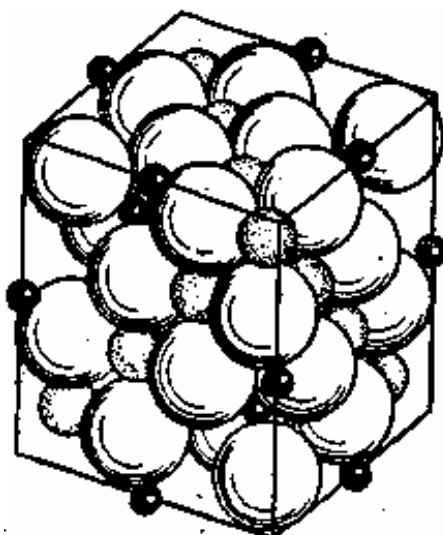


Рис. 1.22. Структура решетки шпинели:

большие белые шары – ионы O^{2-} , шары меньших размеров – ионы металла в октаэдрических узлах; маленькие черные шарики – ионы металла в тетраэдрических узлах

Таблица 1.5

Температура образования вюститита при легировании железа

| № п/п | Состав | Температура, при которой замечены первые следы FeO в оксиде, °C |
|----------|--------------------------|---|
| 1 | Армко (чистое железо) | 575 |
| 2 | $Fe + 1,03\%Cr$ | 600 |
| 3 | $Fe + 1,5\%Cr$ | 650 |
| 4 | $Fe + 1,0\%Co$ | 650 |
| 5 | $Fe + 10\%Co$ | 700 |
| 6 | $Fe + 1,14\%Si$ | 750 |
| 7 | $Fe + 0,4\%Si + 1,1\%Al$ | 800 |
| 8 | $Fe + 0,5\%Si + 2,2\%Al$ | 850 |

Железо, легированные стали в пассивном состоянии имеют двойные оксиды шпинельного типа. Высокими защитными свойствами обладают такие сложные оксиды, как $FeO \cdot Me_2O_3$, $Fe_2O_3 \cdot MeO$. Высокохромистые стали имеют внутренний слой оксидной пленки, прилегающий к поверхности типа $FeO \cdot Cr_2O_3$, и внешний – к поверхности $\alpha(Fe, Cr)_2O_3$. На хромоникелевых сплавах при высоких температурах образуется защитная пленка шпинельной структуры типа $NiO \cdot Cr_2O_3$, а на хромоалюминиевых – сложные оксиды $m(FeO \cdot Cr_2O_3) + n(FeO \cdot Al_2O_3)$ [24].

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и, следовательно, коррозионная стойкость сплава находятся в зависимости от его состава.

При высоких температурах (800 °C выше) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления уменьшается (рис. 1.23) [24] вследствие более интенсивного образования оксида углерода, что приводит к торможению окисления железа, самоторможению окисления углерода и усилению образования в окалине газовых пузырей.

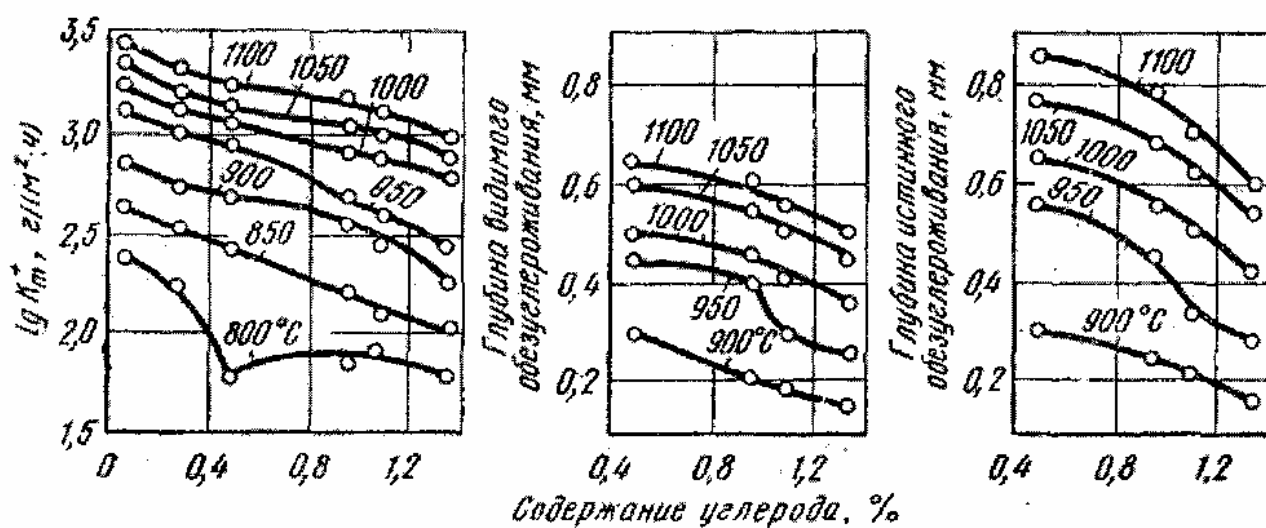


Рис. 1.23. Влияние содержания углерода на скорость окисления

Сера, фосфор, никель и марганец не влияют на окисление железа. Кобальт и бериллий заметно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины (рис. 1.24) [1, 9]. Медь также обладает умеренно жаростойкими свойствами, в большинстве окислительных сред ее интенсивное окисление начинается при температуре 800 °С, однако, в отличие от никеля, жаростойкость меди повышается в среде SO_3 до температуры 950 °С. Титан в процессе окисления покрывается защитной пленкой состава TiO_2 . Этот оксид обладает высокой температурой плавления, но умеренно защитным действием против газовой коррозии. При повышении температуры до 600 °С параболический закон переходит в линейный, а при температуре 650 °С образуется окалина, склонная к отслаиванию. Ориентировочный предел рабочей температуры при длительной эксплуатации для титана и его сплавов составляет примерно 550 °С. Однако при очень коротком нагреве этот металл выдерживает более высокую температуру.

Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа (см. рис. 1.24) из-за образования оксидных пленок с высокими защитными свойствами. Эти элементы широко применяют для легирования стали с целью повышения ее жаростойкости. Хром, введенный

в сталь в количествах до 30%, значительно повышает жаростойкость, но высокохромистые стали являются ферритными и с трудом поддаются термообработке. Поверхность хрома защищена от окисления тончайшей, очень плотной оксидной пленкой из оксида Cr_2O_3 , обладающего высокой температурой плавления и незначительной летучестью. Однако по мере повышения температуры до 1100 °С скорость диффузии кислорода в металл через оксидную пленку увеличивается, пленка утолщается и интенсивность окисления хрома возрастает.

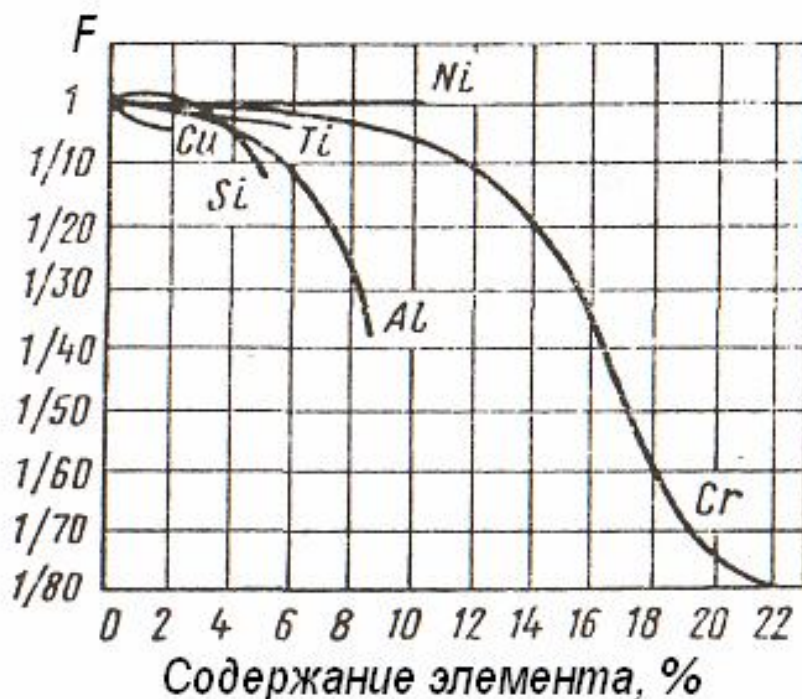


Рис. 1.24. Влияние содержания различных элементов на относительную скорость окисления железа на воздухе в интервале температур 900-1000 °С:

F – отношение скорости окисления сплава к скорости окисления железа

Алюминий и кремний, введенные в сталь в количествах соответственно до 10,0 и 5,0%, еще сильнее повышают ее жаростойкость. Однако стали с высоким содержанием алюминия или кремния неудобны в технологическом отношении, так как они хрупкие и очень твердые, что затрудняет их обработку.

Основой жаростойкого легирования стали является хром [1], а для дополнительного повышения жаростойкости вводят кремний или алюминий, или оба элемента в количествах до 4,0-5,0%.

Наиболее низкий процент хрома (13,0%) вводится в нержавеющие стали марки 08X13 (при содержании сотых процента углерода). Эти стали не являются достаточно надежными с точки зрения коррозионной стойкости. Значительно более стойки стали XI7H13M2T и особенно – стали аустенитной структуры типа 12X18H10T.

Стабилизация аустенитных нержавеющих сталей системы 18-10 титаном или другими карбидообразователями (ниобий и др.) необходима для предотвращения межкристаллитной коррозии сварных швов.

Мелкодисперсные карбиды хрома в структуре аустенита растворяются при высокой температуре сварки, а при быстром охлаждении сварного шва выпадают в виде укрупненных фаз по границам зерен. Соответственно, узкие пограничные участки между зернами обедняются хромом ниже порога устойчивости. Эти участки по коррозионной стойкости соответствуют уже незапассивированной стали, тогда как основная часть каждого зерна аустенита сохраняет свое содержание хрома и является пассивной. Поэтому при контакте с коррозионной средой узкие границы зерен, обедненные хромом, играют роль анодных участков, а катодными участками служат зерна аустенита и частично – фазы карбидов хрома. Начиная с поверхности коррозионные поражения проникают в глубь металла, и при наличии растягивающих напряжений, неизбежных в сварном шве, наблюдается межкристаллитная коррозия [1, 7, 9, 14, 24].

Для устранения этого явления в сталь вводят сильные карбидообразователи, такие как Ni, Nb , которые приводят к образованию мелкодисперсных карбидов с растворимостью в стали, мало зависящей от изменения температуры. Карбиды хрома при этом не образуются, и межкристаллитная коррозия сварных швов сталей 12X18H10T предотвращается.

Ванадий, вольфрам и молибден могут сильно ускорить окисление стали при высоких температурах, которое иногда носит катастрофический характер, что обусловлено легкоплавкостью и летучестью образующихся оксидов.

Железо и углеродистые стали не являются жаростойкими [1, 24]. Изделия из сталей, не легированных жаростойкими компонентами, в атмосферных условиях подвергаются сильному окислению начиная с температуры 575 °С, это видно на температурно-кинетических прямых зависимости $\ln k$ от $1/T$, когда в области температуры около 600 °С наблюдается перелом (рис. 1.25).

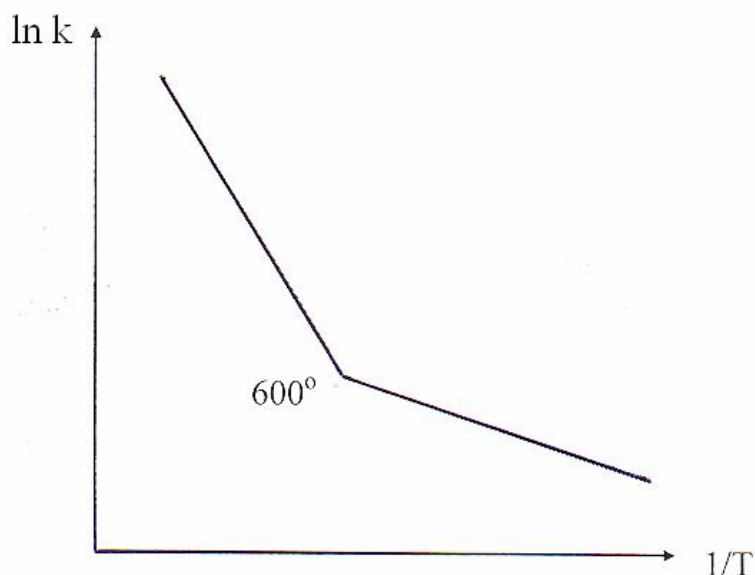


Рис. 1.25. Температурно-кинетическая зависимость

При обычных температурах оксидная пленка на железе состоит из двух оксидов. Около поверхности стали формируется слой оксида Fe_3O_4 , а на границе с атмосферой — слой оксида Fe_2O_3 (рис. 1.7). Структура этих оксидов обладает малой дефектностью и значительной плотностью, поэтому диффузия катионов железа в этих оксидах заторможена, они оказывают защитное действие в процессе окисления железа или углеродистой стали. Однако при температурах выше 575 °С на поверхности стали формируется и быстро увеличивается по

толщине слой оксида FeO , резко снижающего защитные свойства окалины. Этот оксид обладает решеткой с недостатком катионов металла и «электронными дефектами», поэтому диффузия катионов Fe^{2+} и электронов в пленке FeO облегчена. Структура решетки у этого оксида является менее плотной, чем у оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Вот почему формирование и быстрый рост слоя FeO на границе с железом приводит к потере защитного действия пленки [1, 16, 24, 33].

Таблица 1.6

Температурная область некоторых сталей

| Металл | Область температур |
|-----------------------|--------------------|
| Сплавы магния | до 200 °С |
| Сплавы алюминия | до 300–350 °С |
| Сплавы титана | до 500–550 °С |
| Углеродистые стали | до 400–500 °С |
| Хромоникелевые сплавы | до 1000–1100 °С |

В табл. 1.6 представлены ориентировочные значения рабочих температур для металлических конструкций из различных металлов и сплавов с учетом их жаростойкости.

Глава 2

ЭЛЕКТОРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

2.1. Основы электрохимической коррозии

Электрохимическая коррозия наиболее распространена. Обязательным условием для протекания этого процесса является наличие электропроводной среды – растворов кислот, щелочей или солей. Первопричина электрохимической коррозии – термодинамическая неустойчивость металла в данных коррозионных условиях [1].

Примерами электрохимической коррозии металлов являются: ржавление различных металлических изделий и конструкций в атмосфере, коррозия наружной металлической обшивки судов в речной и морской воде, ржавление стальных гидросооружений, стальных трубопроводов в земле, емкостей и аппаратов с растворами кислот, солей и щелочей и другие случаи.

Процессы электрохимической коррозии протекают в водных растворах. При соприкосновении металлической поверхности с раствором электролита происходит взаимодействие металла с заряженными частицами раствора и переход ионов металла в раствор. По представлениям А.Н. Фрумкина и его школы, в этом случае протекают два сопряженных процесса [1, 4, 5, 15, 24]:

- анодный процесс (окислительный);
- катодный процесс (восстановительный).

Скорости этих процессов неодинаковы. Если растворение металла происходит быстрее, чем его осаждение, то металл по отношению к электролиту заряжается отрицательно. В результате скорость его растворения уменьшается, а скорость осаждения растет. Сдвиг потенциала происходит до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение потенциала E_p , при котором устанавливается динамическое равновесие, когда плотности анодного i_a и катодного i_k токов равны плотности тока обмена i_o , т.е. $i_a = i_k = i_o$. Плотность тока обмен-

на характеризует скорость процесса постоянного обмена ионами между металлом и раствором.

Возникновение разности потенциалов между металлом и раствором означает, что на границе раздела фаз «металл – электролит» должны появиться на некотором расстоянии друг от друга положительно и отрицательно заряженные слои, которые и образуют двойной электрический слой – ДЭС (рис. 2.1) [24].

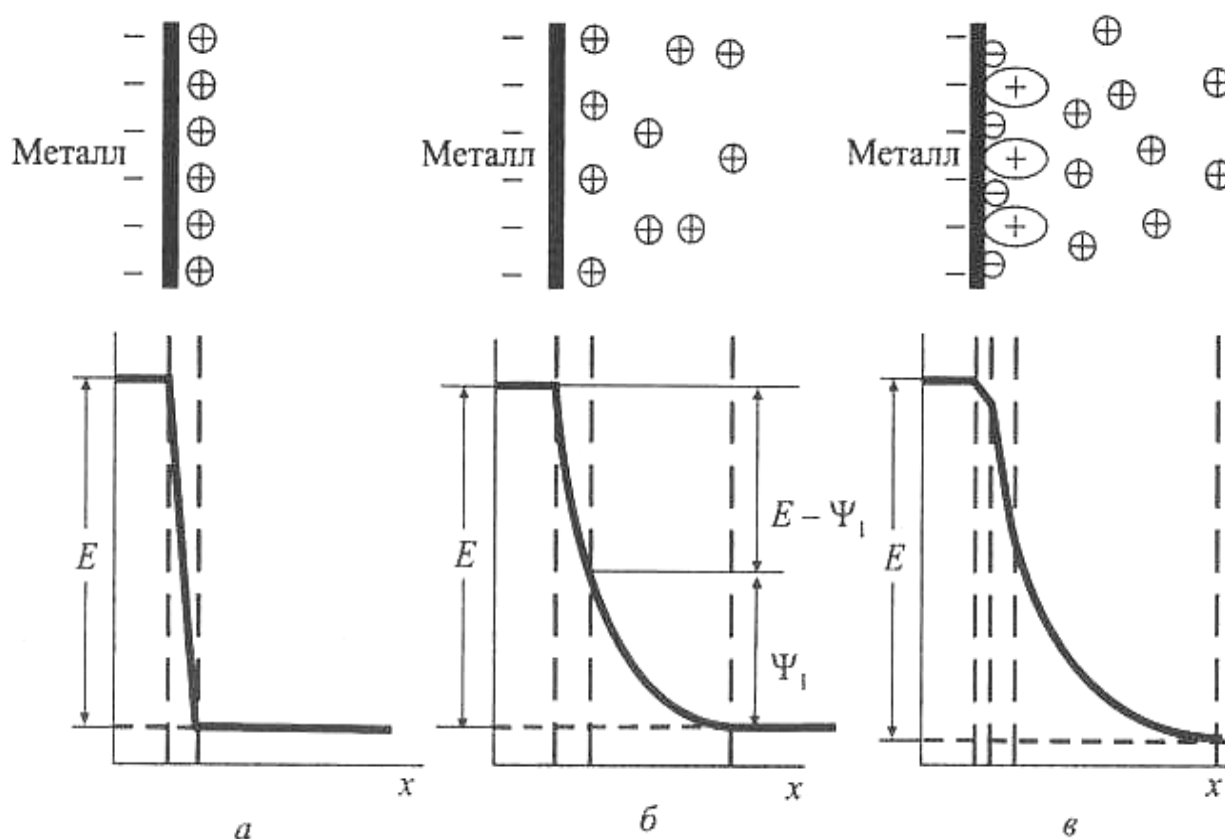


Рис. 2.1. Распределение зарядов и изменение потенциала в двойном слое:

a – по Гельмгольцу (плотная часть ДЭС);

б – по Гуи и Чапмену (диффузная часть ДЭС);

в – по Штерну (при адсорбции ионов)

Механизм образования двойного электрического слоя схематически может быть представлен следующим образом [1, 20, 24].

Как известно, в узлах кристаллической решетки металлов находятся атомы, у которых внешние валентные электроны связаны слабо и свободно передвигаются в металле. Такие атомы называются ион-атомами.

Водные растворы электролита состоят из частиц, положительно заряженных (катионов) и отрицательно заряженных (анионов), окруженных оболочкой из воды (гидратированных) (рис. 2.2) [14]. Молекулы воды имеют удлинненную форму, причем положительные заряды (H^+) и отрицательные (OH^-) расположены в разных концах молекулы. Вследствие этого молекулы воды будут ориентироваться вокруг ионов определенным образом.

Ион-атомы, находящиеся на поверхности металла, притягиваются диполями воды, и если силы притяжения больше, чем силы связи между ионами и электронами в металле, некоторое количество ион-атомов перейдет в раствор.

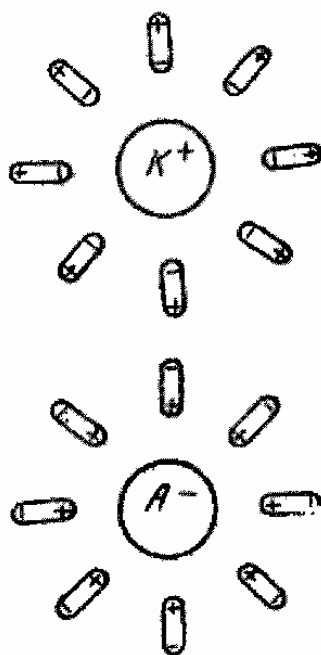


Рис. 2.2. Гидратированные катион и анион

Эти ионы вследствие электростатического притяжения электронами, находящимися в металле, удалиться от поверхности металла не могут. Образовавшийся двойной слой состоит из электронов, находящихся в металле, и гидратированных ионов, находящихся в растворе (см. рис. 2.1). Этот двойной слой подобен структуре плоского кон-

денсатора (рис. 2.1, *а*), емкость которого может быть рассчитана по уравнению

$$C = \frac{D}{4 \cdot \pi \cdot \delta_0 \cdot 9 \cdot 10^5} \text{ мкФ/см}^2, \quad (2.1)$$

где D – диэлектрическая постоянная среды, заполняющая пространство между обкладками конденсатора;

δ_0 – радиус гидратированного иона.

Такие представления о строении двойного электрического слоя были выдвинуты немецким ученым Гельмгольцем. Одна из обкладок конденсатора совпадает с плоскостью, проходящей через поверхностные заряды в металле, а другая – с плоскостью, соединяющей центры тяжести зарядов ионов, находящихся в растворе, но притянутых электростатическими силами к поверхности металла [1].

Кроме того [24], двойные электрические слои могут образовываться и за счет адсорбции растворенных в электролите газов и с участием других ионов, атомов или молекул, адсорбированных металлом еще до погружения его в электролит.

Толщина двойного электрического слоя принимается равной радиусу гидратированного иона δ_0 , и весь скачок потенциала E происходит в этой области (рис. 2.1, *а*). Образовавшийся двойной электрический слой определяет величину электродного потенциала металла.

Гуи развил представления Гельмгольца о структуре двойного электрического слоя, приняв, что слои не плотные, а размытые, поскольку плотный двойной электрический слой будет постоянно разрушаться тепловым движением ионов (рис. 2.1, *б*). В этом случае он состоит из плотной и диффузной частей данного слоя [1].

Соответственно скачок потенциала разбивается на две части: Ψ – изменение потенциала в диффузной части двойного электрического слоя и $(E - \Psi)$ – изменение потенциала в плотной части двойного электрического слоя. Толщина диффузного слоя в растворах средних концентраций оценивается как $10^{-9} - 10^{-8}$ м.

Штерн ввел еще одно дополнение в картину о структуре двойного электрического слоя. По его представлениям, наряду с образованием плотной части этого слоя в результате максимального приближения ионов к поверхности электрода необходимо учитывать и специфическую адсорбцию дипольных молекул и ионов (рис. 2.1, в).

Возникновение скачка потенциала между двумя фазами может происходить по следующим причинам [1, 24].

1. Переход заряженных частиц из одной фазы в другую с образованием двойного электрического слоя в пределах двух фаз.

2. Избирательная адсорбция заряженных или полярных частиц одной фазы на поверхности другой с образованием двойного электрического слоя в пределах одной фазы.

3. Ориентированная адсорбция незаряженных полярных или поляризованных частиц на границе раздела фаз с образованием двойного электрического слоя в пределах одной фазы.

Таким образом, можно считать, что образование двойного электрического слоя имеет следующий механизм: при взаимодействии металла с раствором электролита полярные молекулы растворителя, ориентируясь около поверхности катионов металла, взаимодействуют с ними. Выделившаяся при этом энергия гидратации превышает энергию связи атомов кристаллической решетки и выбивает атом из решетки. Атом в виде ион-атома переходит в раствор электролита, а освободившиеся электроны ориентируются на поверхности металла.

Из курса физической химии известно, что скачок потенциала между двумя фазами не может быть измерен прямым методом, поэтому для его измерения применяют методы, основанные на измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из исследуемого электрода и дополнительного электрода, потенциал которого известен (рис. 2.3). Таким электродом может служить **стандартный водородный** электрод сравнения (рис. 2.4), который состоит из платины, покрытой мелкодисперсной платиновой чернью. Стержень погружен в раствор серной кислоты, в котором активная концентрация H^+ равна

единице (например, $1,8N\ H_2SO_4$). Электрод омывается потоком водорода под давлением $1,0\ \text{кг/см}^2$. Потенциал этого электрода условно принят за ноль.

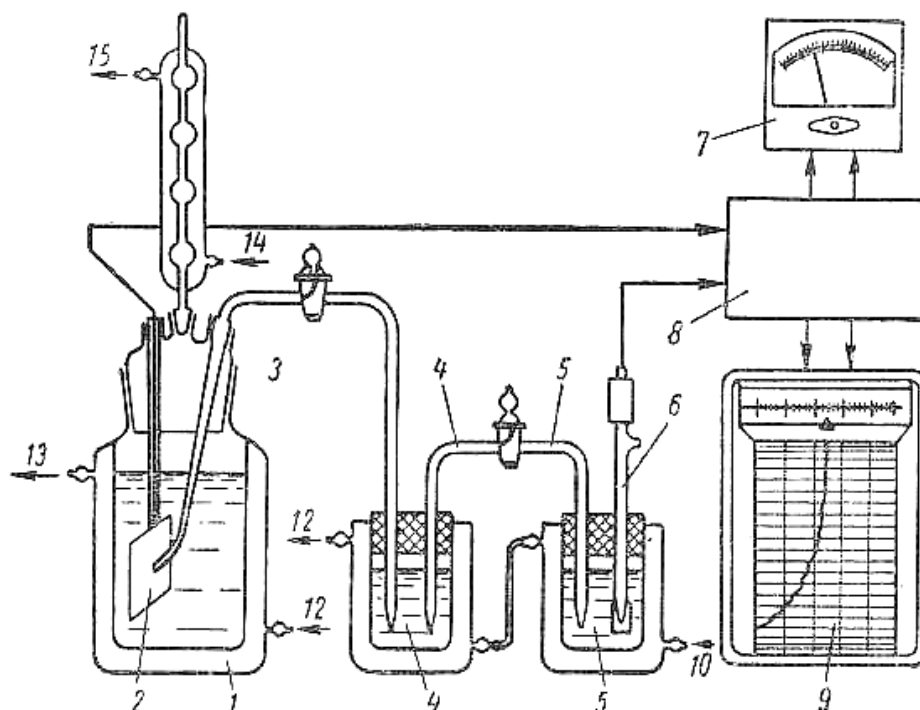


Рис. 2.3. Схема для измерения электродных потенциалов металлов:

1 – электрохимическая ячейка; 2 – образец; 3 – рабочий раствор;
4, 5 – насыщенный раствор KCl ; 6 – электрод сравнения; 7 – измерительный прибор; 8 – усилитель тока; 9 – самопишущий прибор; 10-15 – вход и выход охлаждающей жидкости

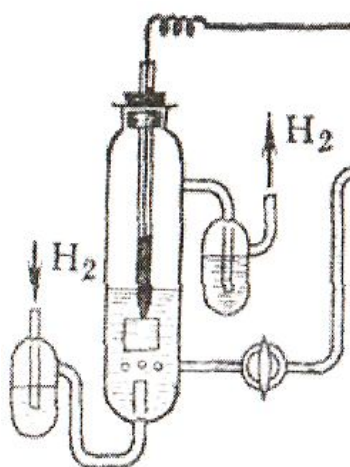
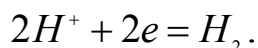


Рис. 2.4. Схема водородного электрода сравнения

Электродная реакция:



Для приведения потенциала водородного электрода, найденного при измерениях, к нормальному давлению следует вносить поправку, учитывающую истинное давление водорода над раствором, которая рассчитывается по формуле

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{760}{P - p},$$

где P – барометрическое давление;

p – суммарное давление насыщенных паров над раствором.

На практике водородный электрод сравнения сложен в эксплуатации, имеет высокую стоимость, поэтому применяются более простые электроды сравнения, например:

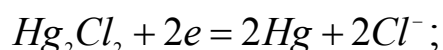
а) **каломельный**. Получил большое распространение. В зависимости от концентрации раствора хлорида калия бывает трех видов:

– насыщенный каломельный электрод, заполняемый насыщенным раствором KCl и обладающий наилучшим воспроизводимостью потенциала;

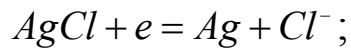
– нормальный каломельный электрод, также заполненный насыщенным раствором KCl ;

– децимолярный каломельный электрод, заполненный 0,1М раствором KCl .

Электрод имеет электродную реакцию:



б) **хлор-серебряный**. Широко применяется при исследовании различных коррозионных процессов, может быть пригоден для работы при высоких температурах. Электродная реакция:



в) **медно-сульфатный**. Применим при измерении электродных потенциалов металлов в грунте.

При пересчете на водородную шкалу электродных потенциалов, измеренных по отношению к другим вышеперечисленным электродам сравнения, следует к значениям измеренных потенциалов $E_{изм}$ прибавить значение потенциала электрода сравнения по водородной шкале E_H :

$$E = E_{изм} + E_H. \quad (2.2)$$

Известны два вида образующихся потенциалов [1]. Если в процессе обмена участвуют только ионы данного металла в растворе соответствующего ему электролита, то в системе устанавливается обратимый электродный потенциал (например, медь опущена в раствор медного купороса). Если в процессе обмена участвуют не только ионы или атомы данного металла, но и другие ионы, причем анодный процесс осуществляется в основном ионами металла, а катодный – другими ионами, то в системе устанавливается необратимый электродный потенциал. Этот потенциал по сравнению с первым не подчиняется уравнению Нернста и не может быть по нему рассчитан, его значение определяется только опытным путем. Уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$(E_{ме})_{обр} = (E_{ме})_{обр}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{ме}^{n+}, \quad (2.3)$$

где n – заряд ионов, пересекающих фазовую границу;

F – постоянная Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

$a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе;

$(E_{Me}^0)_{обр}$ – стационарный обратимый потенциал металла.

Стандартные потенциалы металлов являются функцией изменения изобарно-изотермических потенциалов электродных процессов, отнесенных к 1 г-иону металла и выраженными в вольтах.

Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла называют стационарным потенциалом.

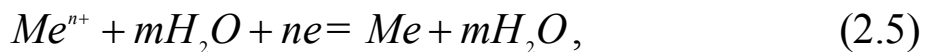
Таким образом, при взаимодействии металла с раствором электролита протекают следующие два сопряженных процесса [1, 24].

1. Переход ионов из металла в раствор с образованием сольватированных (в водных растворах гидратированных) ионов – окислительный, или анодный процесс:



Скорость этого процесса, измеряемая числом ионов, переходящих из фазы в фазу через единицу поверхности в единицу времени, может быть выражена через соответствующую плотность тока \vec{i} .

2. Разряд этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла, – восстановительный, или катодный процесс:



скорость которого также может быть выражена через соответствующую плотность тока \overleftarrow{i} .

Какой из этих процессов преобладает, можно определить уровнем потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла U_1 и в растворе U_2 . Если U_1 больше U_2 , то \vec{i} больше \overleftarrow{i} , т.е. преобладает анодный процесс – переход ионов металла в раствор, суммарная скорость которого составляет

$$i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \quad (2.6)$$

Если U_2 больше U_1 , то \overleftarrow{i} больше \vec{i} , т.е. преобладает катодный процесс – разряд ионов металла из раствора, суммарная скорость которого

$$i_k = \overleftarrow{i} - \vec{i}. \quad (2.7)$$

Когда энергетический уровень ионов на поверхности металла и в растворе становится одинаковым, т.е. $U_1 = U_2$, устанавливается динамическое равновесие, при котором скорости анодного и катодного процессов равны. В этом случае изменения массы металла не происходит, т.е. коррозии нет.

Таким образом, металл является донором электронов, и на его поверхности протекает анодная реакция [1]:

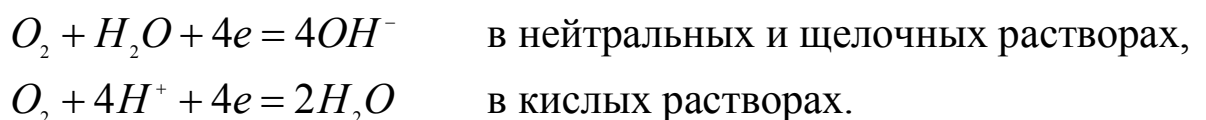


Катодная реакция, называемая катодной деполяризующей реакцией, протекает с участием компонентов электропроводящей среды, в качестве которой чаще всего выступают водные растворы кислот, щелочей или солей.

Акцепторами электронов могут быть либо ионы водорода или молекулы воды (водородная деполяризация)



либо кислород O_2 (кислородная деполяризация):



Уравнение Нернста для водородной деполяризации с учетом того, что стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, а десятичный логарифм активности водородных ионов равен величине pH , взятой с обратным знаком, имеет вид [24]:

$$E_{(H^+/H_2)} = -0,059 pH,$$

т.е. при изменении pH на единицу потенциал водородного электрода уменьшается на 0,059 В.

Потенциал кислородного электрода положительнее водородного на 1,23 В, тогда

$$E_{(O_2/OH^-)} = 1,23 - 0,059 pH.$$

В кислой среде при $pH = 0$ $E_{(H^+/H_2)} = 0$, а $E_{(O_2/OH^-)} = +1,23$ В. В нейтральной при $pH = 7$ $E_{(H^+/H_2)} = -0,415$ В, а $E_{(O_2/OH^-)} = +0,815$ В.

2.2 Закономерности кинетики электродных реакций

Если электрод находится при равновесном потенциале E_p , то ток равен нулю. Если потенциал электрода смещается относительно равновесного значения, например, становится равным $E_p + \Delta E$, то начинается направленный переход электронов или ионов через границу фаз, и ток в цепи становится отличным от нуля. Возможен и другой вариант, например, если пропускать через электрод ток, то потенциал электрода отклонится от равновесного значения на величину сдвига потенциала ΔE ($\Delta E = E - E_p$). Это смещение при прохождении тока через электрод называется поляризацией электрода [1, 24].

Изучение кинетики электродного процесса состоит в установлении связи между поляризацией электрода ΔE и плотностью тока i .

Графическую зависимость плотности тока от потенциала называют поляризационной кривой, которую широко используют при изучении коррозионных процессов.

Важным признаком электрохимических реакций является связь скорости коррозионного процесса с плотностью тока i , что следует из закона Фарадея. Сущность этого закона состоит в том, что, например, для реакции растворения металла величина потери массы металла в течение определенного времени позволяет рассчитать скорость его растворения, а из нее – плотность анодного тока [1]:

$$i_a = \frac{eF\Delta m}{SA_m\tau}, \quad (2.9)$$

где A_m – атомная масса металла;

Δm – убыль массы металла за время τ ;

S – площадь электрода;

e – число электронов;

F – число Фарадея.

В форме, наиболее удобной для практического использования, в уравнении для скорости электрохимической реакции принято выражать эту скорость через плотность тока i .

Между токовым показателем коррозии и отрицательным показателем изменения массы K_m^- существует зависимость [24]:

$$i = 2,68 \cdot 10^{-3} K_m^- \frac{n}{F}, \text{ A/cm}^2.$$

Объемные показатели скорости коррозии также могут быть пересчитаны в токовый показатель и отрицательный показатель изменения массы [24]:

$$i = 2,3896 \cdot 10^{-3} \cdot K_{vH_2}, \text{ A/cm}^2;$$

$$i = 4,7870 \cdot 10^{-3} \cdot K_{vO_2}, \text{ A/cm}^2;$$

$$K_m^- = 0,8917 \cdot K_{vH_2} \frac{A}{n}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч};$$

$$K_m^- = 1,7862 \cdot K_{vO_2} \frac{A}{n}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}.$$

Если одновременно протекают кислородная и водородная деполаризации, то [1, 4, 24]:

$$K_m^- = \frac{A}{n} (0,8907 \cdot K_{vH_2} + 1,7862 K_{vO_2}), \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч};$$

$$i = (2,3896 \cdot K_{vH_2} + 4,7870 \cdot K_{vO_2}) \cdot 10^{-3}, \text{ А/см}^2.$$

Переход к глубинному показателю коррозии K_{Π} в случае равномерного процесса коррозии может быть выполнен по формуле [1, 24]:

$$K_{\Pi} = 3268,7 \frac{iA}{n\rho_{Me}}, \text{ мм/год};$$

$$K_{\Pi} = 7,8113 \frac{K_{vH_2} \cdot A}{n\rho_{Me}}, \text{ мм/год};$$

$$K_{\Pi} = 15,6471 \frac{K_{vO_2} \cdot A}{n\rho_{Me}}, \text{ мм/год}.$$

Любой электродный процесс состоит из ряда стадий, к ним относятся [1]:

- подвод реагирующих веществ к поверхности электрода из объема раствора;
- перенос заряженных частиц (электронов или ионов) через границу раздела фаз;
- отвод продуктов реакции в объем раствора.

Скорость электродного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей.

Если скорость электрохимической реакции определяется стадиями массопереноса, то возникает концентрационная поляризация. Кинетика процесса в этом случае лимитируется диффузией.

Если самой медленной стадией электрохимического процесса является переход заряженных частиц через границу раздела фаз, то имеет место замедленная стадия разряда – ионизация.

Теория, описывающая кинетические закономерности переноса заряда через границу раздела фаз, называется теорией замедленного разряда. Впервые в качественной форме она была сформулирована М. Фольмером и А.Н. Фрумкиным [1, 4].

Основная причина влияния скачка потенциала на скорость электрохимических реакций заключается в том, что скорость таких реакций лимитируется стадией переноса заряда, энергия активации которого является функцией потенциала на границе «металл-раствор». В подобных случаях количественная связь между скоростью электрохимического процесса и электродным потенциалом описывается уравнением, носящим название уравнение Фольмера-Фрумкина.

Скорость электрохимической реакции зависит от потенциала, изменяясь по экспоненциальному закону. Это – особенность любого электрохимического процесса, в том числе и процесса растворения металла.

Рассмотрим основные процессы, которые могут возникать при контакте двух металлов, имеющих разные электродные потенциалы. Предположим, что такими металлами являются железо и никель, опущенные в раствор серной кислоты. Так как потенциал железа отрицательнее потенциала никеля, железо становится анодом образовавшейся гальванической пары и будет посылать ионы в раствор, а освободившиеся при этом электроны будут перетекать по соприкасающимся металлам к поверхности никеля, где соединятся с имеющимися в растворе ионами водорода. В дальнейшем образовавшиеся атомы водорода будут соединяться в молекулы и образовывать пу-

зырьки газообразного водорода, отрывающиеся от поверхности металла и удаляющиеся из раствора. Такой процесс может продолжаться до полного растворения железа (рис. 2.5) [1].

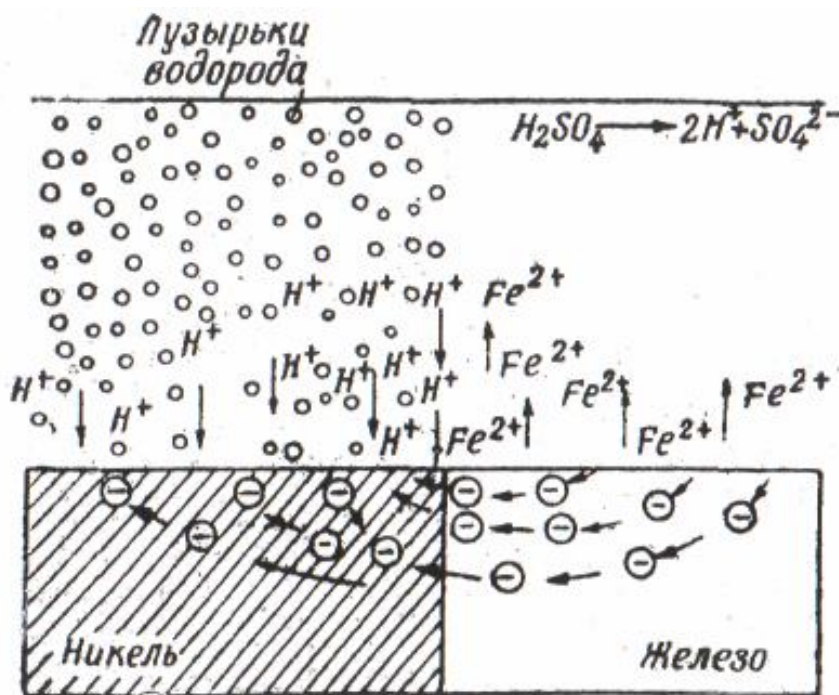


Рис. 2.5. Растворение железа в серной кислоте при контакте его с никелем

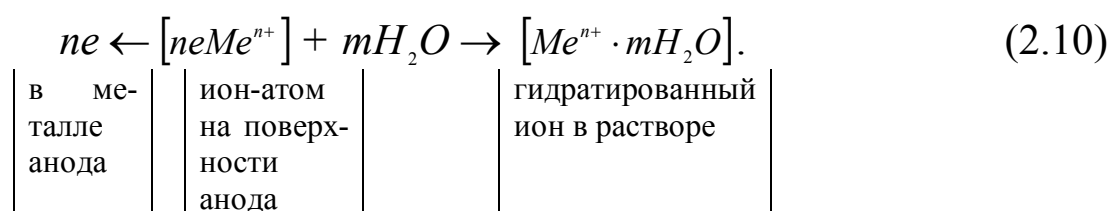
Причинами возникновения коррозионных гальванических элементов могут быть:

- а) включения или участки сплава, обогащенные компонентом с более положительным электродным потенциалом;
- б) границы блоков и зерен, которые могут быть как катодами, так и анодами;
- в) поры в структуре металла;
- г) участки металла под продуктами коррозии;
- д) более деформированные или напряженные участки металла, являющиеся анодами;
- е) участки металла, соприкасающиеся с более концентрированными растворами солей активным анодом, а с растворами пассивирующих солей – катодом;

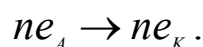
- ж) раствором с большей концентрацией кислорода или другого окислителя, являющимся катодом;
- з) более нагретые или облучаемые участки металла;
- и) участки металла, являющиеся анодами, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит.

Процессы, протекающие на поверхности корродирующего в электролите металла, можно представить следующим образом.

На анодных участках, потенциал которых более электроотрицателен, происходит растворение металла [1, 5, 24]:



Освободившиеся электроны перетекают от анода к катоду:



На поверхности катода электроны ассимилируются каким-либо восстановителем. Если этого не происходит, то потенциал катода изменяется, смещаясь в отрицательном направлении и приближаясь к потенциалу анода. Этот процесс получил название поляризации. Ассимиляция электронов на катоде может уменьшать поляризацию, тогда такой процесс называется деполяризацией, а восстановители, связывающие электроны на катоде, являются деполяризаторами.

2.3. Общая характеристика электрохимического коррозионного процесса и явление поляризации

В простейшем случае коррозии металлов с образованием их растворимых продуктов (т.е. ионов Me^{n+}) коррозионные процессы принято называть процессами растворения металлов. Образование ионов металла из его атомов, например, в кислом растворе электролита, можно представить совокупностью реакций [1]



в которых электроны, освободившиеся в реакции (2.11), присоединяются к ионам водорода. В результате на металле одновременно протекают две реакции: анодная (2.11) и катодная (2.12).

Перенос электронов осуществляется на поверхности металла, а перемещение ионов – в электролите. Явления, которые описываются зависимостями (2.11) и (2.12), графически изображены на рис. 2.6 [14].

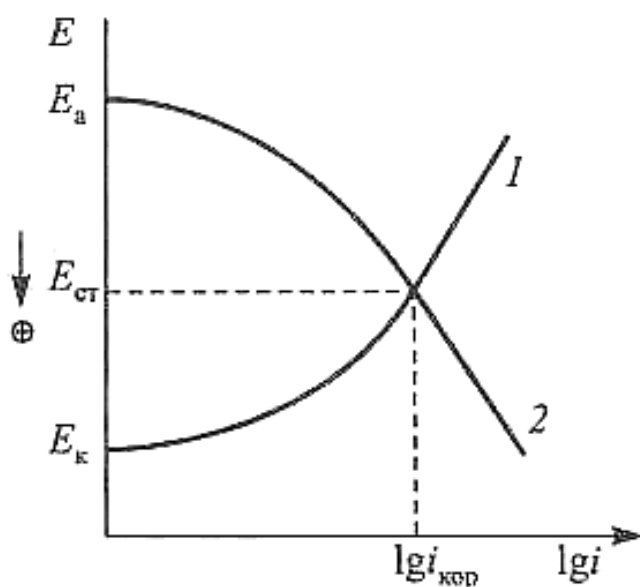


Рис. 2.6. Зависимость скоростей реакций разряда деполяризатора (1) и ионизации металла (2)

При протекании электрохимического процесса анодный и катодный потенциалы E_a и E_k выравниваются и принимают значение потенциала $E_{ст}$. Этот потенциал называют стационарным, или смешанным (компромиссным) потенциалом.

При $E_{ст}$ соблюдается равенство катодного и анодного токов, т.е.

$$i_a = i_k = i_{кор}, \quad (2.13)$$

где $i_{кор}$ – скорость коррозии или саморастворения металла.

Если бы при этом электродные процессы не протекали, то потенциалы электродов сравнялись бы, и наступила полная поляризация.

В действительности анодный и катодный процессы продолжают-ся. Присутствие в растворе деполяризаторов обеспечивает протека-ние реакций, в результате которых образуется H_2 или OH^- . Таким образом, если из двух реакций противоположного направления, одно-временно протекающих на металле в отсутствие внешнего тока, одна является реакцией растворения, а другая – реакцией восстановления какого-либо окислительного компонента раствора, например, ионов водорода, то это и есть коррозионный процесс [1, 5].

В большинстве случаев электрохимической коррозии металлов основным тормозящим явлением, устанавливающим скорость про-цесса, является поляризация.

Если элементы обратимого гальванического элемента с потен-циалами в разомкнутом состоянии $(E_a)_{обр}$ и $(E_k)_{обр}$ и сопротивлением электролита между ними в цепи R замкнуть и измерить установив-шееся значение силы генерируемого тока I' , то оказывается, что эта сила тока значительно меньше рассчитанной по закону Ома, т.е:

$$I' \neq \frac{(E_k)_{обр} - (E_a)_{обр}}{R}. \quad (2.14)$$

Так как R величина постоянная, то неравенство определяется чис-лителем дроби. Измерения показывают (рис. 2.7) [1], что потенциалы электродов, через которые проходит при их работе (замыкании) элек-трический ток, отличаются от потенциалов электродов, не нагружен-ных током, т.е. потенциал анода при прохождении через него тока ста-новится положительнее, а потенциал катода отрицательнее:

$$E_a = (E_a)_{обр} + \Delta E_a; \quad (2.15)$$

$$E_k = (E_k)_{обр} + \Delta E_k,$$

где E_a и E_k – устанавливающиеся при данном значении тока электродные потенциалы, называемые эффективными;

ΔE_a и ΔE_k – смещение потенциала анода и катода.

Это изменение (сближение) потенциалов, а следовательно, и уменьшение их разности, приводящее к уменьшению силы тока, называют поляризацией.

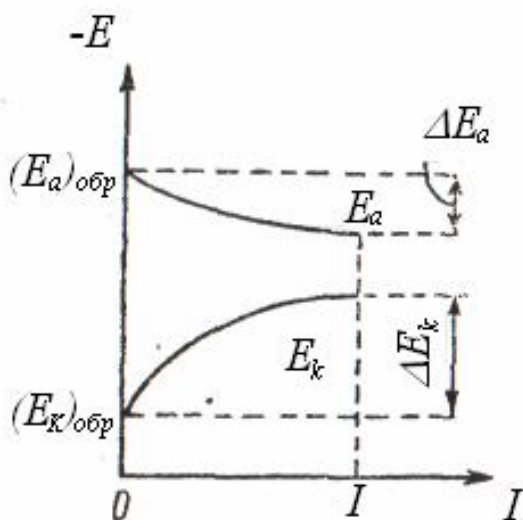
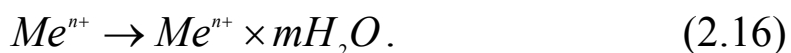


Рис. 2.7. Изменения потенциалов анода и катода гальванического элемента с увеличением силы протекающего между ними тока

Поляризация является следствием отставания электродных процессов от перетока электронов в гальваническом элементе. Анодный процесс выхода ионов металла в электролит (2.16) отстает от перетока электронов от анода к катоду, что приводит к уменьшению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал анода положительнее [1, 24]:



Катодный процесс ассимиляции электронов ($D + ne \rightarrow [Dne]$) отстает от поступления на катод электронов, что приводит к увеличению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал катода отрицательнее. Эти явления дополнительно тормозят протекание коррозионного процесса.

Уравнение (2.14) для скорости электрохимического коррозионного процесса можно в общем виде переписать следующим образом:

$$I' = \frac{(E_{\kappa})_{обр} - (E_a)_{обр}}{R + P}, \quad (2.17)$$

где P – поляризационное сопротивление системы.

При катодной поляризации скорость выделения водорода возрастает, а скорость растворения металла уменьшается. Таким образом, при помощи катодной поляризации можно защитить металл от коррозии.

2.4. Коррозионный процесс с водородной деполяризацией

Коррозию металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называют коррозией металлов с водородной деполяризацией [1, 5].

Термодинамическая возможность коррозии с водородной деполяризацией определяется соотношением

$$(E_{Me})_{обр} < (E_{H_2})_{обр},$$

где $(E_{H_2})_{обр}$ – обратимый потенциал водородного электрода в данных условиях:

$$(E_{H_2})_{обр} = \left(\frac{RT}{F} \right) \cdot 2,303 \lg \left(\frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \right).$$

Коррозия металлов с водородной деполяризацией в большинстве случаев имеет место в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление водорода в которой равно $P = 5 \cdot 10^{-2}$ Па. При определении термодинамической возможности протекания коррозионных процессов с водородной деполяризацией обратимый потенци-

ал водородного электрода в этих электролитах следует рассматривать, учитывая реальное парциальное давление водорода в воздухе. В табл. 2.1 приведены значения обратимого потенциала водородного электрода при температуре 25 °С и различных значениях pH среды и парциального давления водорода [60].

Таблица 2.1

Значения обратимого потенциала водородного электрода

| P , МПа | $(E_{H_2})_{обp}$, В | | |
|-------------------|-----------------------|--------|---------|
| | pH 0 | pH 7 | pH 14 |
| $5 \cdot 10^{-8}$ | +0,186 | -0,228 | -0,641 |
| 0,1 | 0,00 | -0,414 | -0,828 |

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место:

- при высокой активности ионов водорода, т.е. в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов;
- при достаточно отрицательных значениях потенциала ионизации металла, например, коррозия магния в воде или в растворах солей.

На практике с такими явлениями сталкиваются при хранении и перевозке кислот, при кислотном травлении металлов, при получении кислот на стадии абсорбции.

Протекание коррозии с выделением водорода термодинамически возможно, если $E_a < E_k$.

В щелочных растворах концентрация ионов H_3O^+ крайне мала, и выделение водорода происходит за счет восстановления молекул воды:



Главными причинами катодной поляризации является замедленная стадия электрохимического разряда или концентрационная поляризация по молекулярному водороду, связанная с отводом газообразного продукта.

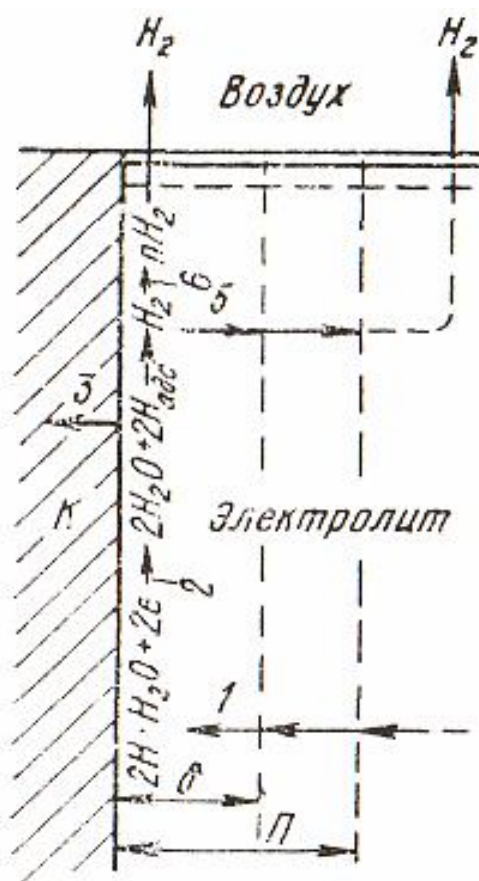
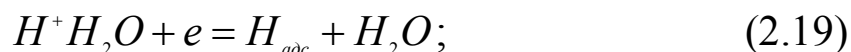


Рис. 2.8. Схема катодного процесса водородной деполяризации: Π — слой Прандтля; δ — диффузионный слой; K — катодный участок поверхности корродирующего металла; 1–6 — стадии процесса

Водородная деполяризация в кислых средах состоит из следующих стадий (рис. 2.8) [1]:

1) подвод (конвекция и диффузия) гидратированных ионов водорода $H^+ \cdot H_2O$ к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

2) разряд водородных ионов в соответствии с реакцией



3) растворение и диффузия части адсорбированных атомов $H_{адс}$ в металле;

4) рекомбинация водородных атомов по реакции (2.20) или электрохимическая десорбция по реакции (2.21):

$$H_{адс} + H_{адс} = H_2; \quad (2.20)$$

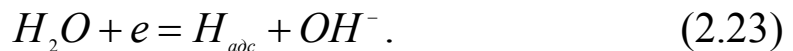
$$H_{адс} + H^+ H_2 O + e = H_2 + H_2 O; \quad (2.21)$$

5) отвод молекул водорода от катодных участков в объем электролита и их выделение в атмосферу;

6) образование и отрыв пузырька водорода от поверхности металла по реакции

$$H_2 + H_2 + H_2 + = nH_2 \uparrow. \quad (2.22)$$

В щелочных растворах, в которых концентрация ионов $H^+ H_2 O$ мала, коррозия металлов с выделением водорода идет за счет восстановления водорода из молекул воды (2.23), и появляется дополнительная стадия – отвод ионов OH^- в глубь раствора:



Катодный процесс может тормозиться на стадиях химических реакций, что приводит к возникновению электрохимической поляризации, называемой перенапряжением водорода. Если катодный процесс тормозится на стадиях массопереноса, то возникает концентрационная поляризация.

Различают [24] ионную и газовую концентрационную поляризацию. Ионная – следствие торможения процесса транспорта ионов водорода к катодным участкам, а газовая – следствие торможения процесса отвода молекулярного водорода от катодных участков в объем электролита. В отличие от ионной газовая концентрационная поляризация постоянно сопровождает процесс водородной деполяризации и всегда значительна.

Таким образом, коррозия металлов с водородной деполяризацией характеризуется [1]:

- большой зависимостью скорости коррозии металла от pH раствора;
- большой зависимостью коррозионной стойкости сплавов от их природы и содержания в них катодных примесей;
- увеличением скорости коррозии во времени, что связано с ростом посторонних примесей на поверхности металла в результате его растворения;
- возможностью появления водородной хрупкости металлов.

2.5. Коррозионный процесс с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите кислорода, называются коррозией с кислородной деполяризацией [4].

Термодинамическая возможность коррозии металлов с кислородной деполяризацией определяется соотношением

$$(E_{Me})_{обр} < (E_{O_2})_{обр},$$

где $(E_{O_2})_{обр}$ – обратимый потенциал кислородного электрода в данных условиях,

$$(E_{O_2})_{обр} = (E_{O_2})_{обр}^0 + \left(\frac{RT}{4F} \right) 2,303 \lg \left(\frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}} \right).$$

Коррозия металлов с кислородной деполяризацией происходит в основном в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой $P = 0,021$ МПа. Следовательно, при определении термодинамической возможности протекания коррозионного процесса с кислородной деполяризацией расчет обратимого потенциала кислородного электрода в этих электролитах следует производить, учитывая реальное парциальное давление кислорода

в воздухе. В табл. 2.2 приведены обратимые потенциалы кислородного электрода при температуре 25 °С, различных значениях pH среды и парциального давления кислорода [60].

Таблица 2.2

Значения обратимых потенциалов кислородного электрода

| P , МПа | $(E_{O_2})_{обр}$, В | | |
|-----------|-----------------------|---------|----------|
| | $pH\ 0$ | $pH\ 7$ | $pH\ 14$ |
| 0,021 | +1,218 | +0,805 | +0,381 |
| 0,1 | +1,229 | +0,815 | +0,400 |

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Это могут быть обшивки судов в речной или морской воде, оборудование охлаждающих систем химических заводов, магистральные трубопроводы и т.д. Коррозия металла с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Катодный процесс кислородной деполяризации включает следующие последовательные стадии (рис. 2.9) [1]:

- 1) растворение кислорода воздуха в электролите;
- 2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита;
- 3) перенос кислорода в части слоя Прандтля толщиной $\Pi - \delta$ в результате движения электролита, т.е. конвекции;
- 4) перенос кислорода в диффузионном слое электролита толщиной δ или в пленке продуктов коррозии на металле к катодным участкам поверхности корродирующего металла;
- 5) ионизация кислорода – электрохимическая реакция в нейтральных и щелочных (2.24), в кислых (2.25) растворах:



б) диффузия и конвективный перенос ионов OH^- от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь электролита.

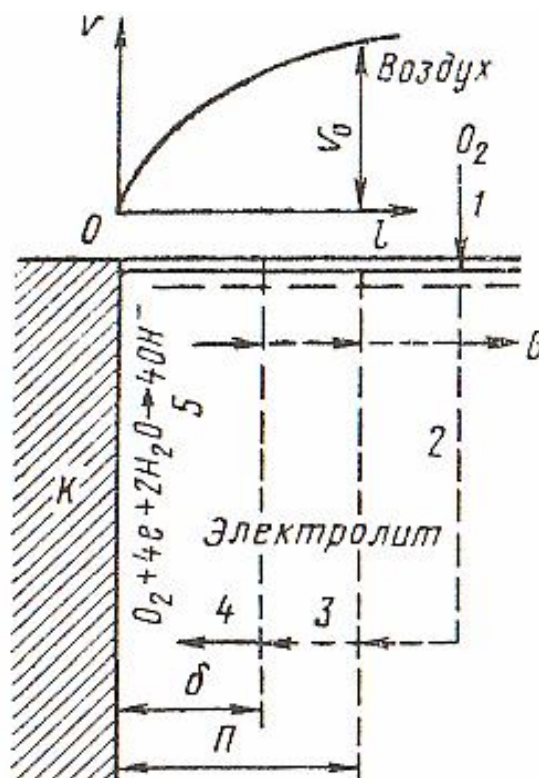


Рис. 2.9. Схема катодного процесса кислородной деполяризации:
 Π – слой Прандтля; δ – диффузионный слой; K – катодный участок поверхности корродирующего металла; V – скорость движения электролита; l – расстояние от катодных участков;
 $1-6$ – стадии процесса

В большинстве случаев наиболее медленными стадиями катодного процесса в спокойных электролитах является диффузия кислорода, а при перемешивании раствора – ионизация кислорода.

Катодный процесс с кислородной деполяризацией может тормозиться на стадии электрохимической реакции ионизации кислорода (кинетический контроль процесса), что приводит к появлению электрохимической поляризации $(\Delta E_k)_{\text{э.к.}}$. Этот процесс принято называть перенапряжением ионизации кислорода. Такой вид поляризации наблюдается при небольших плотностях катодного тока, в сильно перемешиваемых электролитах, при очень тонкой пленке продуктов коррозии на металле (например, в случае атмосферной коррозии).

Если катодный процесс испытывает торможение на стадиях массопереноса, то это приводит к концентрационной поляризации $(\Delta E_k)_{\text{конц}}$. В данном случае катодный процесс находится в диффузионной области контроля, что характерно при плотностях катодного тока, близких к предельным, в спокойных электролитах, при наличии толстой пленки труднорастворимых продуктов коррозии (подземная коррозия) [24].

Результирующее смещение катодного электродного потенциала (ΔE_k) определяется как

$$\Delta E_k = (\Delta E_k)_{\text{эх}} + (\Delta E_k)_{\text{конц}}. \quad (2.26)$$

На поверхности ряда металлов, корродирующих с кислородной деполяризацией, могут появляться аэрационные пары (пары неравномерной аэрации), в которых приток кислорода к одной части поверхности металла больше, чем к другой. На более аэрируемых участках металла локализуется протекание катодного процесса, на что указывает сдвиг потенциала металлов в положительную сторону при увеличении концентрации кислорода в электролите или облегчение доставки кислорода к поверхности металла при перемешивании электролита. В то же время на менее аэрируемых участках металлов локализуется анодный процесс, что приводит к усилению коррозии этих участков [1, 4, 5].

Аэрационные пары возникают, например, при грунтовой коррозии металлов (рис. 2.10) [1].

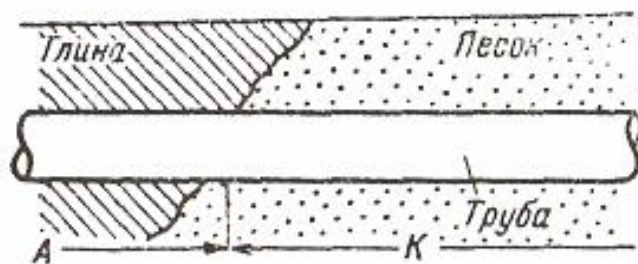


Рис. 2.10. Возникновение аэрационной гальванической пары при прохождении стальной трубы через участки грунта с разной проницаемостью для воздуха

2.6. Коррозионные диаграммы

Аналитическую зависимость электродного потенциала от плотности тока можно вывести только для простых случаев коррозии, в то время как поляризационные кривые можно получить опытным путем даже для случаев сложной коррозии.

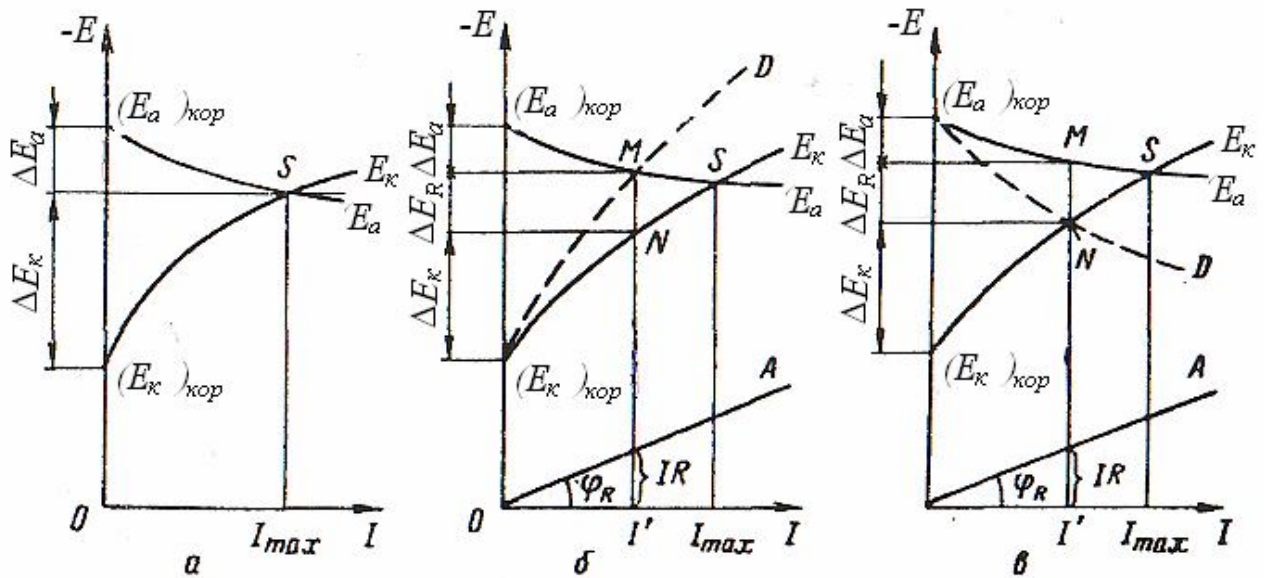


Рис. 2.11. Поляризационные коррозионные диаграммы:

а – $R = 0$, б и в – $R \neq 0$

Для графического расчета скорости и характеристик электрохимического коррозионного процесса используют поляризационные кривые (рис. 2.11) с учетом суммарной площади корродирующего металла (т.е. $I = i_a S_a = i_k S_k$), впервые предложенные Эвансом [1]:

– анодной поляризации участков корродирующего металла
 $E_a = f(i_a)$;

– катодной поляризации участков корродирующего металла
 $E_k = f(i_k)$.

Точка пересечения анодной и катодной кривых S отвечает значению максимального коррозионного тока I_{\max} и общему стационарному потенциалу двухэлектродной системы E_x , которые соответствуют

отсутствию омического сопротивления в системе ($R \approx 0$) и называются полностью поляризованными (см. рис. 2.11, *a*). Движущая сила коррозионного процесса – разность обратимых потенциалов катодного и анодного процессов $E_{обp}$ полностью израсходована на преодоление поляризационных сопротивлений, так что на всей поверхности металла устанавливаются потенциалы, близкие к значению E_x , т.е. поверхность становится изопотенциальной [1, 24].

Если омическое сопротивление корродирующей системы не равно нулю, можно также произвести расчет коррозионного процесса: по известному омическому сопротивлению определяется омическое падение потенциала ΔE_R :

$$\Delta E_R = IR. \quad (2.27)$$

Графически зависимость (2.27) изображается прямой OA с углом наклона φ_R (см. рис. 2.11, *в*), такая система считается не полностью поляризованной, т.е. не изопотенциальной.

Таким образом, используя коррозионные диаграммы, можно графически найти значения анодной поляризации ΔE_a , катодной поляризации ΔE_k и омическое падение потенциала ΔE_R при силе коррозионного тока I' .

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые не описывают скорость коррозионного процесса. Последняя определяется скоростью протекания самой медленной, лимитирующей стадии. Эту стадию называют контролирующим фактором, т.е. стадией процесса коррозии, которая имеет наибольшее сопротивление по сравнению с остальными стадиями и поэтому оказывает основное влияние на скорость коррозии металла. Для определения кон-

тролирующего фактора наибольшее распространение получил графический метод.

Коррозионные диаграммы позволяют выявить тормозящий (контролирующий) фактор процесса коррозии. Это очень важно при выборе метода защиты от коррозии, поскольку, как правило, наиболее эффективным является воздействие на лимитирующую стадию процесса [1].

О значительной поляризации процесса свидетельствует большая величина наклона соответствующей поляризационной кривой. Пологая кривая указывает на малую затрудненность реакции.

Н.Д. Томашов определил, что в практических условиях встречаются шесть основных случаев контроля процесса коррозии, которые представлены на рис. 2.12 [1].

1. Катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода (рис. 2.12, А). В этом случае $R \approx 0$, $\Delta E_k \gg \Delta E_a$. Такой вид контроля может наблюдаться при коррозии металлов в сильно перемешиваемых нейтральных электролитах при подводе кислорода к поверхности корродирующего металла.

2. Катодный контроль при основной роли диффузии кислорода (рис. 2.12, Б). В этом случае $R \approx 0$, $\Delta E_k \gg \Delta E_a$. Наблюдается при коррозии железа, цинка и других металлов, в неперемешиваемых нейтральных электролитах.

3. Катодный контроль при основной роли перенапряжения водорода (рис. 2.12, В). В этом случае $R \approx 0$, $\Delta E_k \gg \Delta E_a$ и $I_{H_2} > I_{O_2}$. Наблюдается при коррозии железа, цинка и других металлов в растворах кислот с низким содержанием pH , а также при коррозии магния и его сплавов в нейтральных растворах.

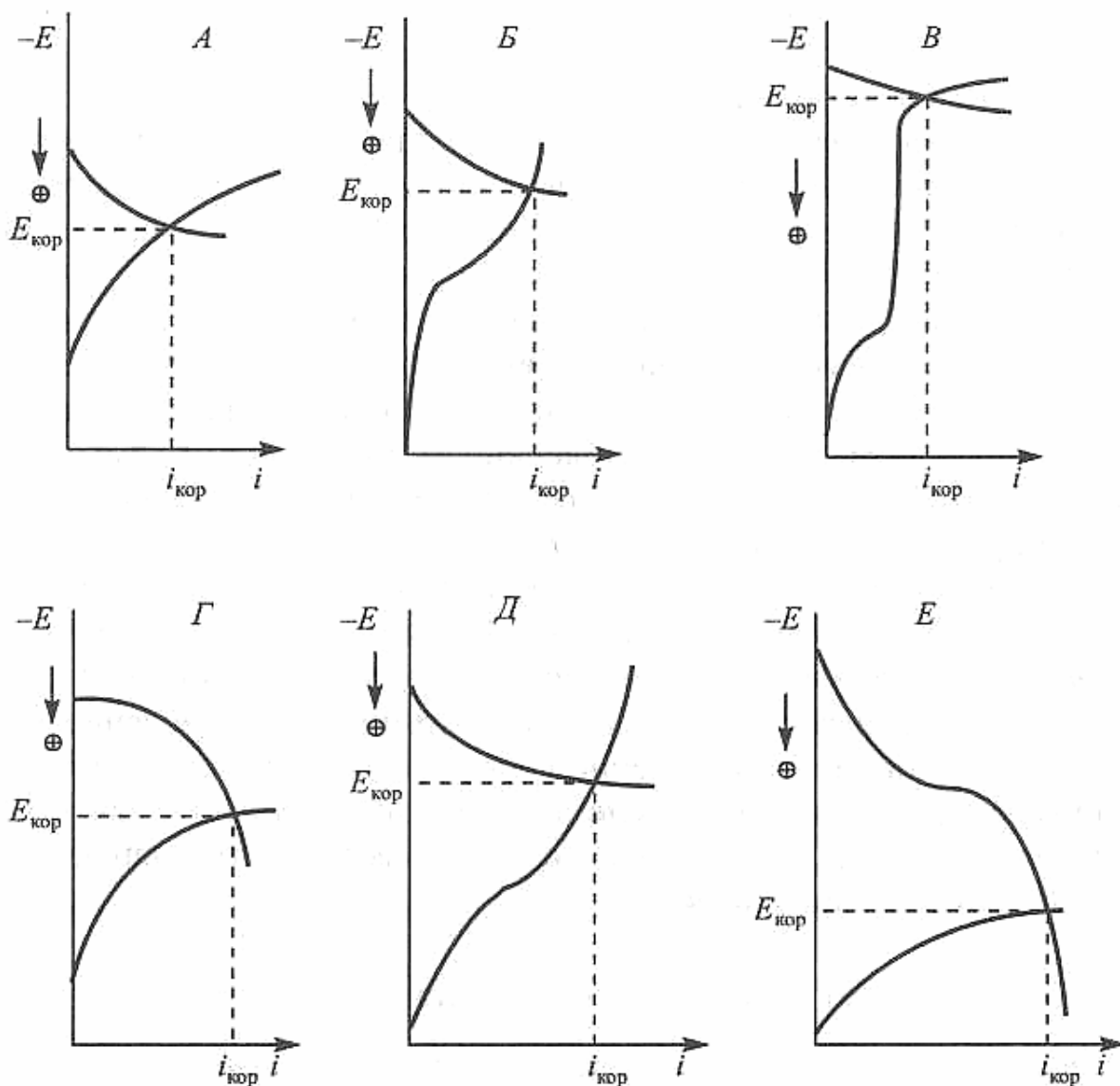


Рис. 2.12. Виды контроля коррозионного процесса

4. Смешанный анодно-катодный контроль (рис. 2.12, Г). В этом случае $R \approx 0$, $\Delta E_a \approx \Delta E_k$. Наблюдается при коррозии железа, нержавеющей сталей, алюминия и других металлов в пассивном состоянии.

5. Смешанный анодно-омический контроль (рис. 2.12, Д). В этом случае $R \neq 0$, $\Delta E_k \approx \Delta E_R \approx \Delta E_a$. Наблюдается при коррозии макропар на больших расстояниях друг от друга в электролитах с низкой электропроводностью (см. рис. 2.10).

6. Смешанный (рис. 2.12, Е) катодно-анодно-омический контроль. В этом случае $\Delta E_k \approx \Delta E_R \approx \Delta E_a$. Наблюдается при легком дос-

тупе кислорода к поверхности корродирующего металла, склонного к пассивации при большом омическом сопротивлении электролита.

Таким образом, коррозионная диаграмма показывает, что величина тока коррозии зависит не только от значений равновесных потенциалов катода и анода, но и от омического сопротивления в цепи. Вклад катодной, анодной и омической составляющих в коррозионный процесс может быть неодинаковым.

Степень контроля процесса можно оценить из уравнения этих величин, отнесенных к разности потенциалов коррозионного элемента [1, 4]:

$$C_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_R} = \frac{\Delta E_a}{(E_k)_{обр} - (E_a)_{обр}}; \quad (2.28)$$

$$C_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_R} = \frac{\Delta E_k}{(E_k)_{обр} - (E_a)_{обр}}; \quad (2.29)$$

$$C_R = \frac{\Delta E_R}{\Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_R} = \frac{\Delta E_R}{(E_k)_{обр} - (E_a)_{обр}}, \quad (2.30)$$

где $(E_k)_{обр} - (E_a)_{обр}$ – начальная разность потенциалов электродных процессов (движущая сила процесса коррозии).

Если ни одно из решений не имеет явного преимущества, то контроль определяется как смешанный.

2.7. Пассивность металлов

Пассивность – это состояние высокой коррозионной стойкости металлов и сплавов, находящихся в агрессивной среде в определенной области потенциалов.

Скорость процесса растворения металла в области пассивации может сохраняться достаточно долго. Типичным примером пассивно-

сти металлов является резкое уменьшение скорости растворения железа в растворе азотной кислоты, наступающее при высокой ее концентрации (рис. 2.13) [1, 24].

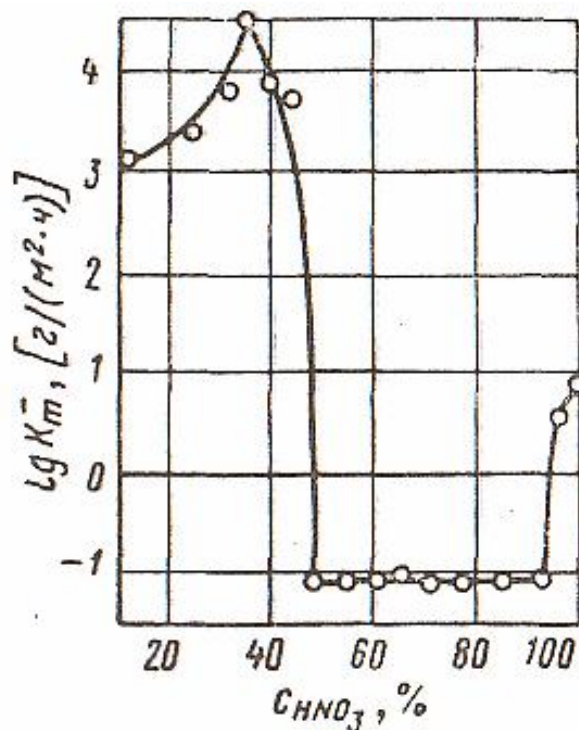


Рис. 2.13. Зависимость логарифма скорости коррозии железа от концентрации HNO_3 при 20 °С

Наступление пассивного состояния металлов характеризуется следующими явлениями:

- а) резким уменьшением скорости коррозии металла, которая в пассивном состоянии постоянна во времени;
- б) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону (т.е. затормаживается протекание анодного процесса электрохимической коррозии).

В качестве количественных характеристик степени пассивности можно использовать [1, 4, 24]:

- 1) степень анодного контроля коррозионного процесса (2.28), высокие значения которого соответствуют пассивности металла;

2) коэффициент пассивности π , представляющий собой отношение анодной поляризации к катодной (рис. 2.14):

$$\pi = \frac{\frac{\Delta E_a}{\Delta E_k} \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (2.31)$$

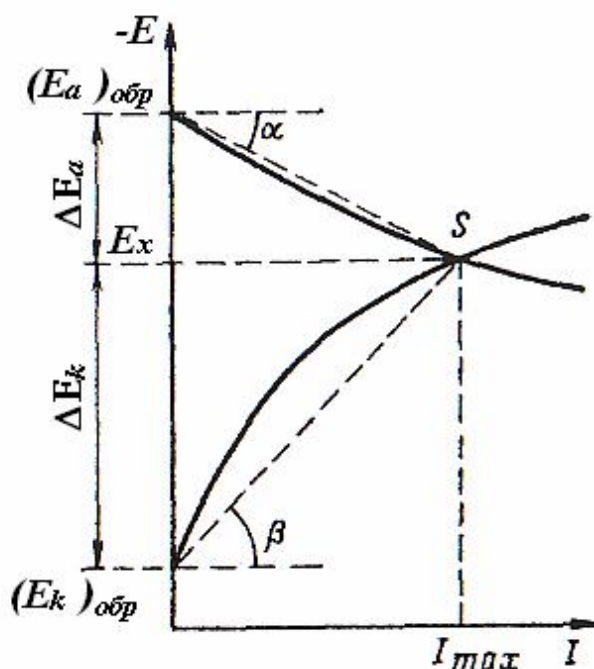


Рис. 2.14. Поляризационная диаграмма коррозии для определения средней анодной и катодной поляризуемости

Пассивность наблюдается в определенных условиях у титана, алюминия, хрома, молибдена, магния, никеля, кобальта, железа и других металлов.

По степени уменьшения способности пассивироваться в нейтральных средах металлы могут быть расположены в следующий ряд:

Ti Al Cr Mo Ni Co Fe Mn Zn Cd Sn Pb Cu

Этот ряд характеризует не общую коррозионную устойчивость, а только степень повышения коррозионной стойкости, определяемой возникновением пассивного состояния [60].

С точки зрения термодинамики смещение потенциала электрода в положительную сторону должно приводить к увеличению термодинамической вероятности протекания электрохимической реакции растворения металла. В действительности этого не происходит.

Явление пассивации наглядно показывает, как на практике бывает трудно реализовать термодинамическую возможность.

Пассивация была открыта более 150 лет назад. Ее открытие связывают с именем английского физика М. Фарадея, хотя первое описание этого явления встречается в трудах М.В. Ломоносова (1738 г.) [1].

В условиях активного растворения скорость процесса при сдвиге потенциала E в положительном направлении закономерно возрастает. При достижении некоторого определенного потенциала скорость растворения резко снижается, потенциал, при котором это происходит, называют потенциалом пассивации $E_{\text{пас}}$ (рис. 2.15) [24]. В этой области вопреки уравнению электрохимической кинетики скорость растворения металла снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону, что может быть вызвано образованием оксидных или гидроксидных пленок.

При смещении потенциала E от потенциала пассивации $E_{\text{пас}}$ в положительном направлении (см. рис. 2.15) скорость растворения металла, как правило, практически не изменяется. Металл в этом интервале потенциалов пассивен. Следует отметить, что хотя величина тока полной пассивации может быть ничтожно мала, она не достигает нулевого значения.

По достижении определенного потенциала $E_{\text{н.н.}}$ (см. рис. 2.15) снова имеет место рост скорости растворения металла при сдвиге потенциала в положительную сторону. В этом случае происходит нарушение пассивного состояния металла, которое принято называть его активацией, или перепассивацией (депассивацией). Скорость растворения вновь растет с увеличением положительного значения потенциала. При этом отличие от области активного состояния состоит в том, что металл растворяется с образованием ионов высшей степени

окисления. Так, железо в активной области переходит в раствор в виде двухзарядных ионов, а в области перепассивации – в виде трехзарядных ионов.

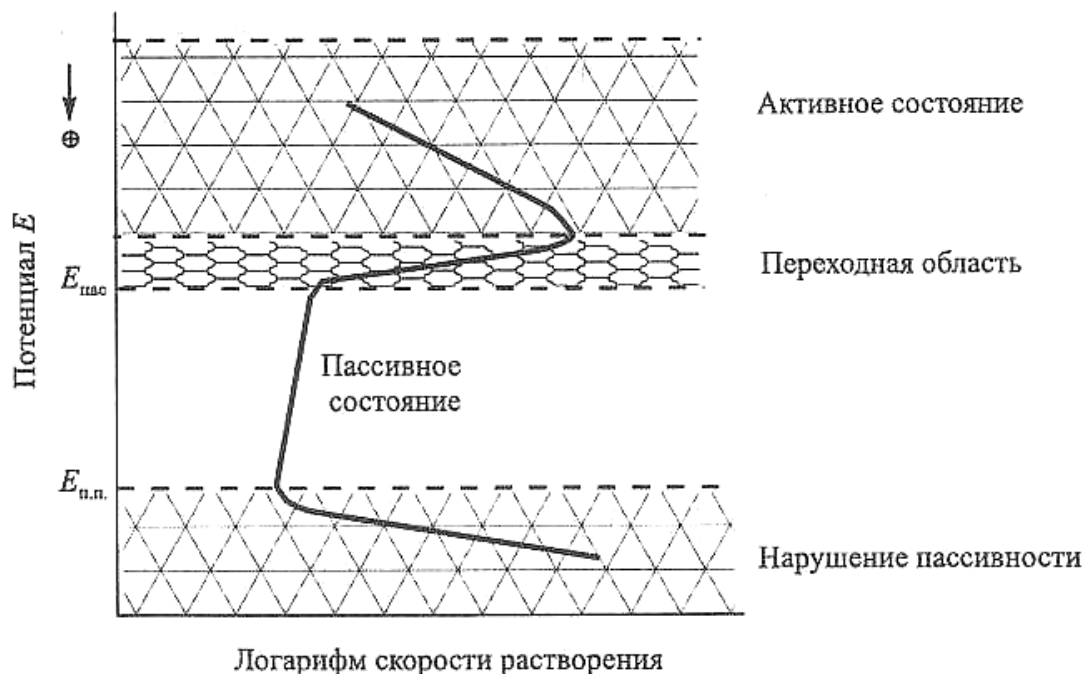


Рис. 2.15. Зависимость скорости растворения металлов от потенциала

Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или затрудняющие наступление пассивности, называют активаторами, или депассиваторами, которыми являются [1, 4]:

- 1) восстановители, например водород, Na_2SO_3 и др.;
- 2) катодная деполяризация;
- 3) некоторые ионы, например H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и другие, которые называют активными ионами;
- 4) повышение температуры;
- 5) механические нарушения пассивной поверхности металла.

Так, например, царапина на поверхности металла становится анодом, а неповрежденная поверхность – катодом. В результате работы такой гальванической пары катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает активирующее действие.

Переход металла в пассивное состояние связывается с образованием на поверхности металла защитных гидратированных оксидных пленок (пленочная теория пассивности металлов). Вероятность их устойчивости определяется величиной pH раствора. Было установлено, что потенциалы пассивации металлов с ростом кислотности агрессивной среды сдвигаются в положительном направлении.

Существуют и другие теории пассивности металлов, например, адсорбционная теория, кинетическая теория, теория электронных конфигураций и другие.

2.8. Факторы электрохимической коррозии металлов и сплавов

Скорость и характер процесса электрохимической коррозии зависят от многих факторов, к числу которых относятся:

внутренние факторы – связанные с природой металла: состав, структура, состояние поверхности, напряжения в металле и др.;

внешние факторы – связанные с составом коррозионной среды и условиями процесса коррозии: температура, давление, скорость движения среды, внешняя поляризация и др.

2.8.1. Внутренние факторы

Коррозионную характеристику металла можно проследить по положению его в периодической системе элементов Д.И. Менделеева (табл. 2.3) [1].


Наиболее коррозионно-неустойчивые металлы находятся в подгруппах IA и II групп периодической системы элементов, это щелочные и щелочноземельные металлы. Металлы подгрупп А главных подгрупп, начиная со второй, склонны пассивироваться. Их пассивность растет снизу вверх, т.е. с уменьшением их порядкового номера.


Коррозионная стойкость металлов подгрупп В побочных подгрупп определяется их термодинамической неустойчивостью и образующейся оксидной пленкой.


Таблица 2.3


Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

| | 0 | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | | | IB | IIB | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIA |
|-----------------------|---------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|----------|---------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 H | 2 He | 3 Li | 4 Be | 5 B | | | | | | | | | | | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F |
| | 10 Ne | 11 Na | 12 Mg | 13 Al | | | | | | | | | | | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl |
| | 18 Ar | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br |
| | 36 Kr | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I |
| | 54 Xe | 55 Cs | 56 Ba | 57-71 Редкие земли | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At |
| | 86 Rn | 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |
| Инерт- ные газы | Металлы подгруппы A | | | | | | | Переходные металлы | | | | Металлы подгруппы B | | | | Неметаллы | | |

 Очень
неустойчивые

 Неустойчивые

 Легко
пассивирующиеся

 Весьма
устойчивые

Наиболее коррозионно-стойкие металлы находятся внизу группы VIII и IB.

Обработка поверхности (шлифовка, полировка) повышает коррозионную стойкость металлов на начальной стадии коррозии за счет образования защитных пленок.

Структурная неоднородность и величина зерна металла сильно влияют на его коррозионную стойкость. Можно отметить следующие основные случаи [1].

1. Влияние анодной структурной составляющей сплава. Если анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений (рис. 2.16, а), то при взаимодействии с раствором электролита эти включения будут быстро вытравлены с поверхности, и она станет более или менее однородной. В этом случае неоднородность сплава не будет сильно влиять на его коррозионную стойкость.

Если анодная фаза распределена так, что она непрерывно пронизывает весь сплав (рис. 2.16, б), то это приводит к усилению коррозии (случай избирательной коррозии).

Если анодом является узкая зона границы зерен (рис. 2.16, в), то это приведет к интенсивной коррозии границ зерен, т.е. к межкристаллитной коррозии (рис. 2.17) [1].

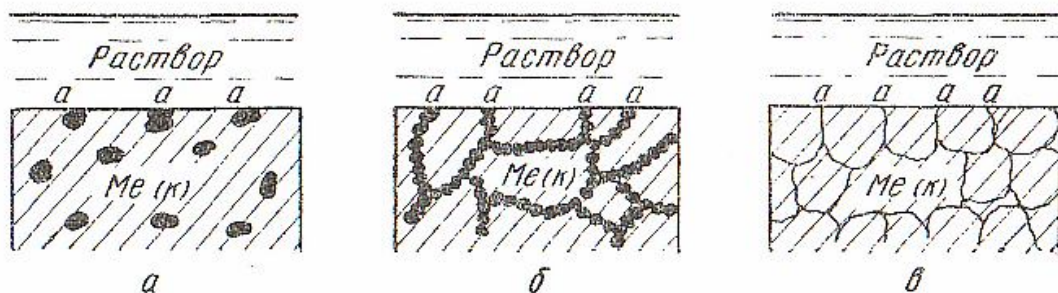


Рис. 2.16. Три случая распределения анодной структурной составляющей сплава



Рис. 2.17. Характер коррозионного разрушения стали 09X18H14 с 0,75%Si после отпуска при 650 °C

2. Влияние катодной структуры составляющей сплава. Зависит от характера контроля коррозионного процесса. Так, если коррозионный процесс контролируется перенапряжением катодной реакции, то катодные включения облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение и увеличивая скорость коррозии сплава.

Если коррозионный процесс контролируется диффузией катодного деполяризатора, то введение катодных примесей приводит к увеличению количества путей диффузии деполяризатора, т.е. росту скорости коррозии. То же наблюдается и при диффузионно-кинетическом контроле, но в меньшей степени.

Если процесс коррозии протекает в условиях пассивирования анодной фазы, то катодная структурная составляющая может облегчить наступление пассивирования анодной фазы и снизить скорость коррозии.

На коррозионное поведение сплавов большое влияние оказывает механический фактор, т.е. внутренние и внешние механические напряжения, которые бывают постоянными и переменными, истирание металла или кавитационное воздействие. Механические напряжения:

- понижают термодинамическую устойчивость металла;
- вызывают пластическую деформацию и фазовые превращения;
- нарушают сплошность защитных пленок;
- усиливают электрохимическую гетерогенность металла.

Постоянные растягивающие напряжения, как внешние, так и внутренние, сильно повышают скорость общей коррозии, которая растет примерно пропорционально их величине (рис. 2.18), и переводят коррозию из общей в местную, например коррозионное растрескивание [24].

Коррозионно-механические трещины постепенно зарождаются на поверхности металла под влиянием локализации анодного процесса и растягивающих напряжений. Дальнейшее развитие коррозионных трещин происходит в результате совместного действия неоднородности структуры металла, дефектов в защитных пленках, неравномерности напряжений, расклинивающего действия адсорбированных активных веществ.

Коррозионное растрескивание усиливается при наводороживании металла. Водород, сегрегируя в областях максимальной механической напряженности, создает дополнительные напряжения в металле.

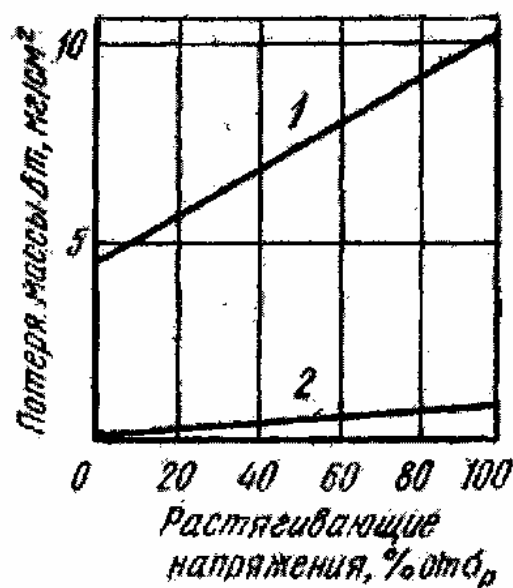


Рис. 2.18. Зависимость коррозии алюминия от напряжения в растворах:

- 1 — 3% NaCl + 1% HCl ;
 2 — 3% NaCl + 0,2% H_2O_2

Борьбу с этим опасным видом коррозии ведут следующим образом [24]:

- 1) используют металл, менее склонный к коррозионному растрескиванию;
- 2) применяют коррозионно-стойкое легирование (например, хромом, молибденом);
- 3) проводят отжиг деформированного металла для снятия внутренних напряжений;
- 4) создают в поверхностном слое металла сжимающие напряжения (например, обдувка металла дробью или обкатка роликом);
- 5) уменьшают механические дефекты в поверхностном слое металла;
- 6) обрабатывают коррозионную среду, например, вводят замедлители коррозии;
- 7) наносят защитные покрытия;
- 8) применяют электрохимическую защиту.

Переменные напряжения вызывают так называемое явление усталости металла. Если металл подвержен действию переменных нагрузок и агрессивной среды, его коррозионная стойкость резко падает. Это явление носит название коррозионной усталости. Ускоренное разрушение металла происходит в результате появления сетки микроскопических трещин, переходящих в крупную трещину коррозионной усталости (рис. 2.19) [14] транскристаллитного или межкристаллитного типа.



Рис. 2.19. Усталостная трещина в образце стали 12Х18Н10Т

Борьбу с коррозионной усталостью ведут путем проведения следующих мероприятий [13, 24]:

- 1) устранение вредных переменных напряжений;
- 2) создание в поверхностном слое металла сжимающих напряжений, что снижает опасность растягивающих циклов переменных напряжений;

- 3) обработка поверхности металла для уменьшения количества дефектов;
- 4) нанесение защитных смазок, анодных металлических защитных покрытий;
- 5) азотирование стали;
- 6) удаление катодных деполяризаторов, например кислорода, или введение в среду замедлителей коррозии;
- 7) катодная поляризация от внешнего источника тока или с помощью протектора.

Коррозия при трении вызывает сильное разрушение металла. Разновидностью такого процесса является фреттинг-коррозия. Коррозия при трении представляет собой два сопряженных процесса:

- 1) электрохимическое или химическое взаимодействие металла с агрессивной средой;
- 2) механический процесс износа поверхностных защитных пленок и самого металла под действием напряжений.

Способом борьбы с этим явлением служит применение сплавов на медной основе, армированных стеклотканью эпоксидных покрытий, катодной электрохимической защиты [24].

Металл, контактирующий с жидкостью, подвергается гидравлическим ударам, которые создают пульсирующие напряжения и разрушают защитные пленки и даже структуру самого металла. Этот вид коррозии называют коррозионной кавитацией, которая приводит к образованию местных каверн.

Повышения коррозионной кавитационной стойкости достигают:

- 1) созданием оптимальной конструкции детали;
- 2) повышением прочности и коррозионной усталости;
- 3) поверхностным упрочнением металла;

- 4) нанесением различных защитных покрытий;
- 5) применением катодной поляризации.

2.8.2. Внешние факторы

Водородный показатель (pH) заметно влияет на скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциал катодных деполяризационных реакций, в которых участвуют ионы H^+ или OH^- .

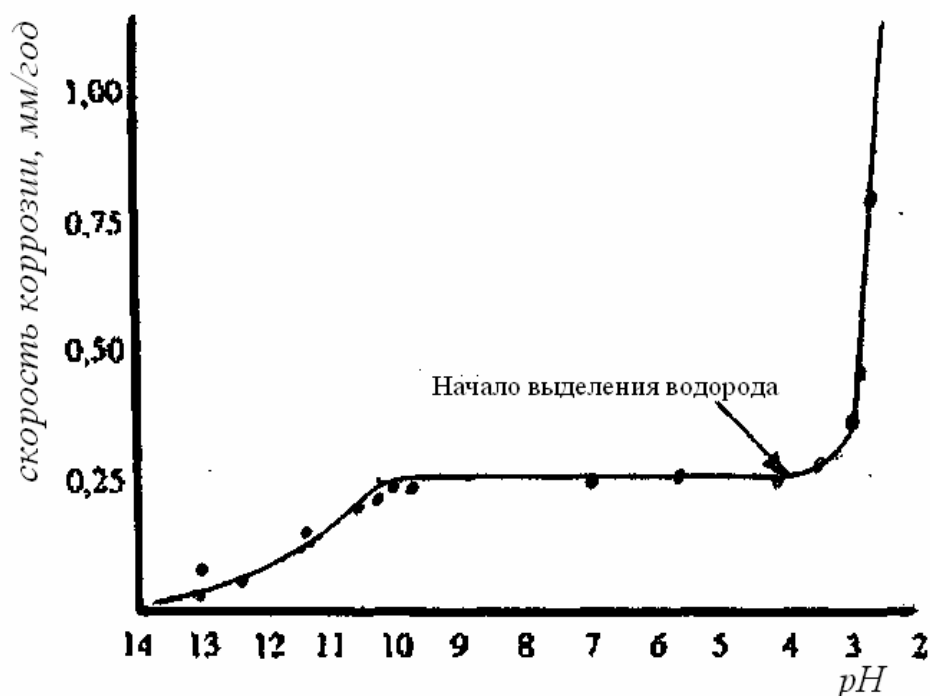


Рис. 2.20. Влияние pH на коррозию железа в аэрированной мягкой воде при $20^\circ C$

Так как pH почти всех природных вод находится в пределах 4-10, значит, любое железо, погруженное в пресную или морскую воду, будь то низко- или высоколегированная сталь, ковкое железо, чугун, холоднокатаная малоуглеродистая сталь, будет иметь практически одинаковую скорость коррозии (рис. 2.20).

Все металлы, согласно данным А.Я. Шаталова, по зависимости скорости электрохимической коррозии от pH можно разбить на пять групп (рис. 2.21) [1].

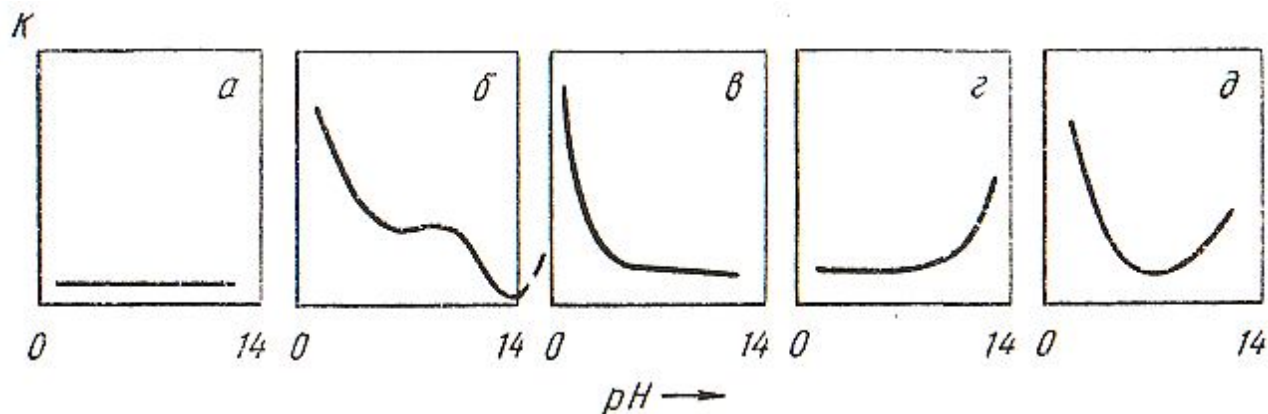


Рис. 2.21. Основные типы кривых зависимости скорости коррозии металлов K от pH среды

1. Металлы, устойчивые в кислых и щелочных растворах, скорость коррозии которых не зависит от pH среды (рис. 2.21, а).

2. Металлы, малоустойчивые в кислых, недостаточно стойкие в нейтральных и коррозионно-стойкие в щелочных растворах, стойкость которых обусловлена защитными гидрооксидными пленками, растворимыми в кислотах и малорастворимыми в щелочных растворах (рис. 2.21, б).

3. Металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионно-стойкие в щелочных растворах за счет наличия защитных оксидных и гидрооксидных пленок (рис. 2.21, в).

4. Металлы, коррозионно-стойкие в кислых, но неустойчивые в щелочных растворах, что обусловлено кислым характером их защитных пленок (рис. 2.21, г).

5. Металлы, коррозионно-стойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые в кислых и щелочных растворах (рис. 2.21, д).

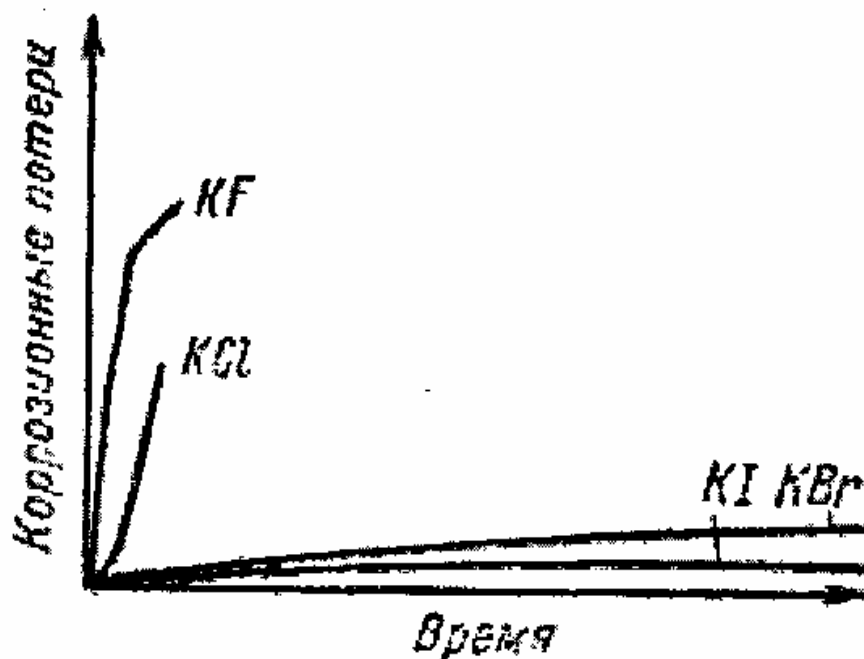


Рис. 2.22. Влияние природы аниона на кинетику коррозии

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей и кислых растворах зависит от природы среды и ее концентрации (рис. 2.22 и 2.23), причем эта зависимость может быть различной [1].

Так, например, растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными деполяризаторами. Соли, образующие с ионом корродирующего металла комплексы, сильно смещают потенциалы анодного процесса в отрицательную сторону и облегчают протекание анодного процесса, уменьшая концентрационную поляризацию, что приводит к увеличению скорости коррозии (см. рис. 2.23, 2.24).

В электролитах, затрудняющих или исключаящих наступление пассивности, не наблюдается снижения скорости коррозии металлов с увеличением скорости движения электропроводной агрессивной среды (рис. 2.25) [24].

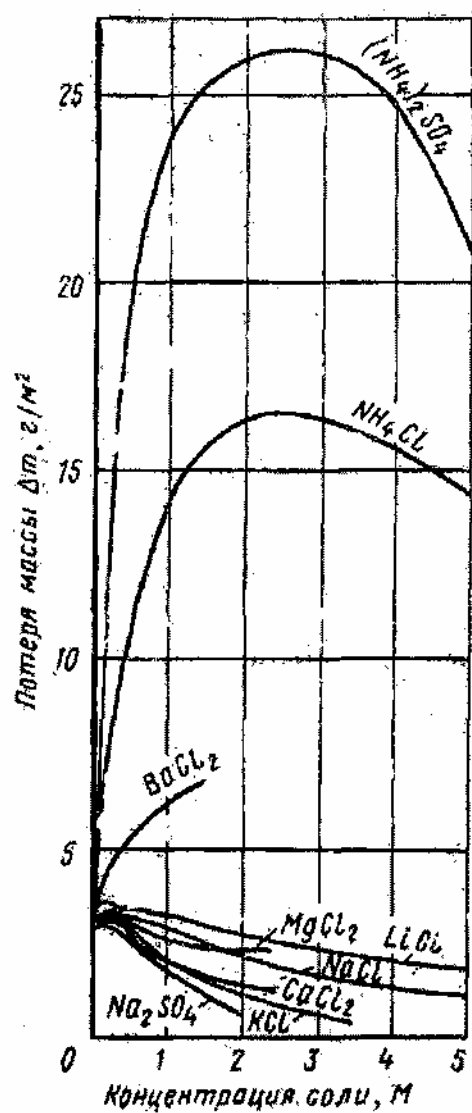


Рис. 2.23. Влияние концентрации солей на коррозию низкоуглеродистой стали

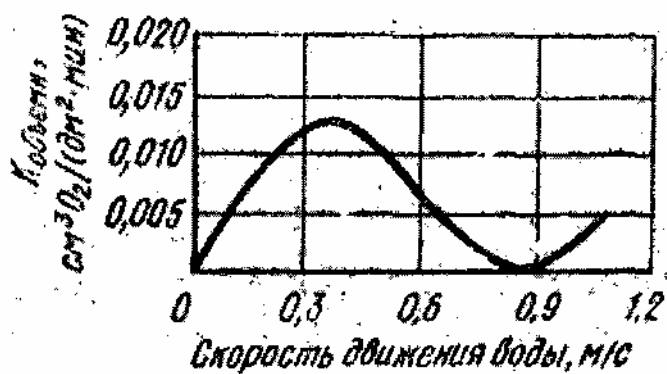


Рис. 2.24. Влияние скорости движения насыщенной кислородом водопроводной воды на скорость коррозии стали



Рис. 2.25. Влияние скорости движения морской воды на скорость коррозии P низкоуглеродистой стали

Так, в работе [60] показано, что скорость движения агрессивной среды в значительной степени определяет коррозионное поведение металлов. С увеличением скорости движения водопроводной воды, не содержащей значительного количества солей, сначала происходит повышение скорости коррозии стали из-за увеличения подвода кислорода к микроатомам поверхности стали (рис. 2.26, кривая 1).



Рис. 2.26. Зависимость скорости коррозии стали от скорости движения жидкости:
1 – водопроводная вода; 2 – морская вода

Последующее снижение скорости коррозии при достаточно быстром течении воды объясняется тем, что обилие кислорода приводит к пассивации анодных участков (кислород выступает как замедлитель коррозии). Наконец, при очень больших скоростях движения воды снова наблюдается увеличение скорости коррозии металла вследствие эрозии, т. е. механического разрушения защитных пленок или даже структуры самого металла. При наличии в растворе значительного количества активных анионов пассивация может не наступить, т. е. происходит постоянное возрастание скорости коррозии металла с увеличением скорости движения коррозионной среды, например в морской воде (рис. 2.26, кривая 2).

Температура среды оказывает значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов [1, 4, 24], так как изменяются скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполяризатора и вторичных продуктов коррозии. Характер влияния температуры выражается экспоненциальным законом (1.23).

При электрохимической коррозии металлов в нейтральных электролитах, протекающей с кислородной деполяризацией, повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода и ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла, но уменьшает растворимость кислорода (рис. 2.27). Если кислород не может выделяться из раствора при повышении температуры, то скорость коррозии непрерывно возрастает (см. рис. 2.27, кривая 1).

Если кислород может выделяться из раствора с повышением температуры, зависимость скорости коррозии металла от температуры имеет вид кривой 2 (см. рис. 2.27) с максимумом. Первоначально, несмотря на уменьшение содержания кислорода в воде с ростом температуры, сказывается ускоряющее действие температуры, но когда концентрация кислорода становится очень низкой, скорость коррозии уменьшается.

Неодинаковая температура отдельных участков металла приводит к возникновению термогальванических коррозионных пар, в ко-

торых более нагретые участки будут выполнять роль анодов и подвергаться усиленному коррозионному разрушению [1].

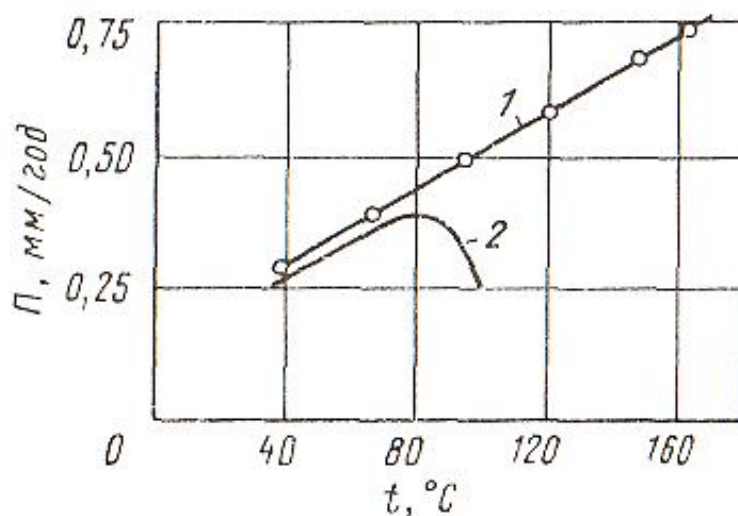


Рис. 2.27. Зависимость скорости коррозии P железа в воде от температуры:

1 – закрытая система; 2 – открытая система

Основные причины, которые ускоряют электрохимическую коррозию под влияние давления, следующие [24]:

- 1) изменение растворимости газов, участвующих в коррозионном процессе;
- 2) облегчение процессов гидролиза растворенных в воде солей;
- 3) появление механических напряжений в металле.

При контакте двух металлов, имеющих разные электродные потенциалы, скорости их коррозии изменяются по-разному, коррозия более электроотрицательного металла увеличивается, а более электроположительного – уменьшается. На рис. 2.28 показано влияние контакта различных металлов на скорость коррозии дюралюминия в морской воде [1].

Из рисунка видно, что для основного металла катодные контакты могут быть опасными, а анодные – защитными.

Для борьбы с контактной коррозией металлов используют следующие методы [1, 13, 24]:

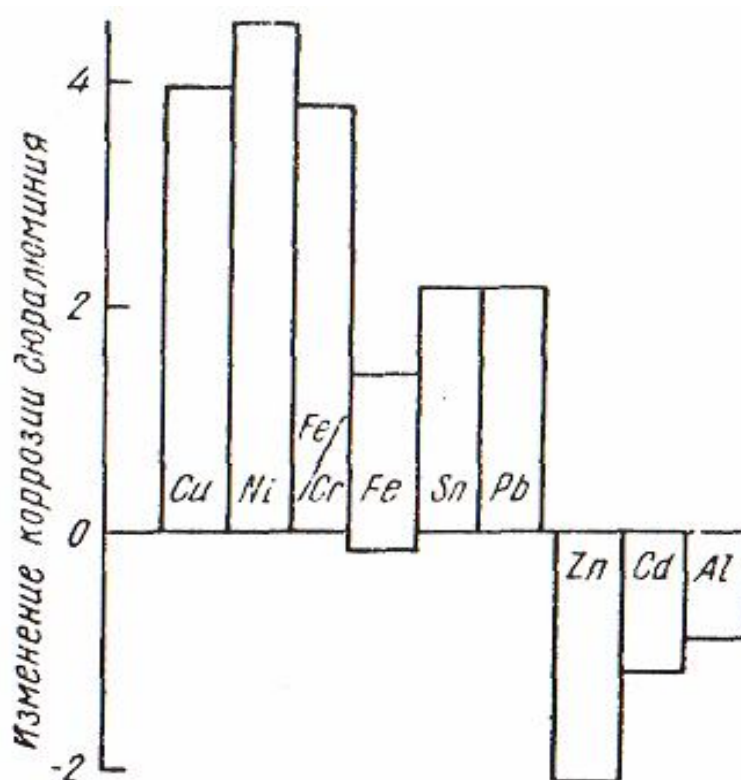


Рис. 2.28. Влияние контактов с другими металлами на коррозию дюралюминия в морской воде

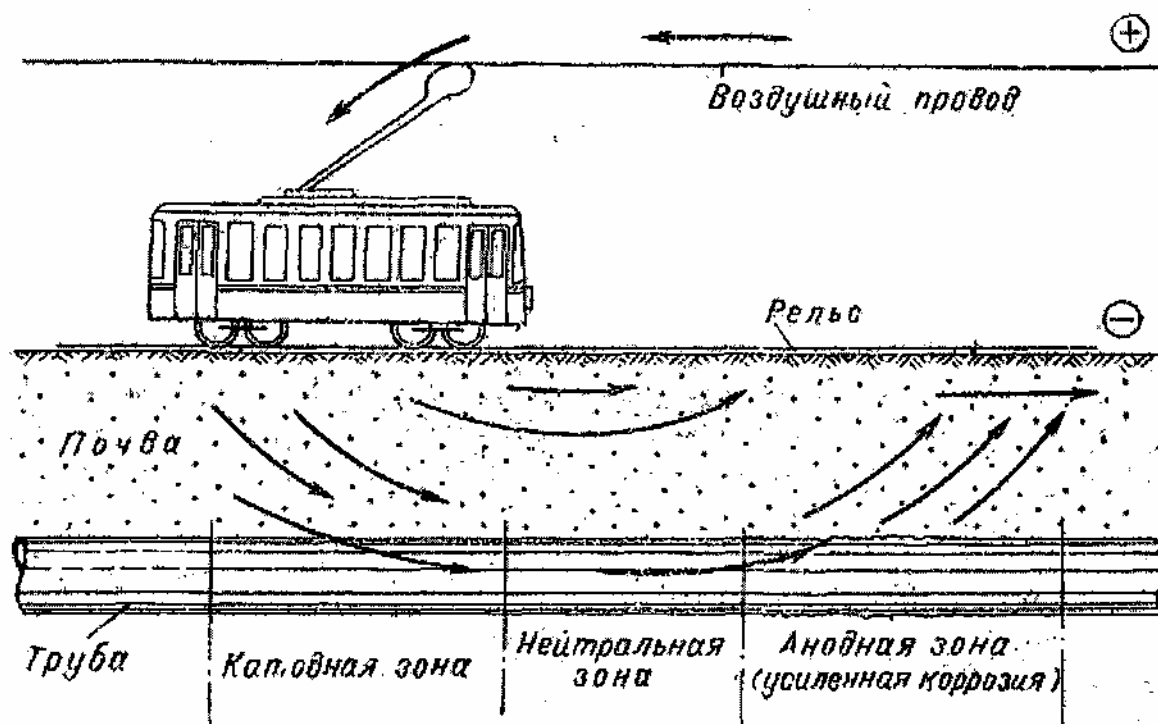


Рис. 2.29. Схема возникновения и механизм блуждающих токов

1) конструирование металлических сооружений без опасных анодных деталей или участков с неблагоприятным отношением их поверхности к катодной поверхности сооружения ($S_a \ll S_k$);

2) изолирование мест контакта разнородных металлов, например с помощью прокладок;

3) нанесение на поверхность катодных металлов покрытий из неопасных металлов;

4) применение защитного (анодного) контакта, например использование протектора.

Блуждающие токи ускоряют скорость коррозионного процесса [1, 24], так как они сначала попадают на металлическую конструкцию, а затем стекают в электролит. Участки, где положительные заряды переходят из электролита в металл, являются катодами, их коррозионное разрушение снижается (например, местное коррозионное разрушение подземных стальных трубопроводов блуждающими постоянными токами) (рис. 2.29). Переменный блуждающий ток менее опасен, чем постоянный.

Глава 3

БИОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Биокоррозия – коррозия металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, выделяющих вещества, которые ускоряют процесс коррозии. Известны случаи разрушения от биокоррозии бензиновых насосов, бензиновых и нефтяных резервуаров, подземных водопроводов. Наиболее опасными микроорганизмами являются бактерии, так как они быстро размножаются и легко приспосабливаются к условиям окружающей среды. Существует особый вид бактерий – **железобактерии**, которые усваивают железо в виде ионов и перерабатывают их вместе с кислородом, что сопровождается выделением в качестве продуктов коррозии нерастворимой пленки гидрооксида железа (буро-красного цвета), трудно отделимой от поверхности металла. Бактерии биологически используют железо для получения энергии, необходимой для их жизнедеятельности, они неподвижны, но могут свободно перемещаться с водой и оседать на стенках.

Под влиянием микроорганизмов могут корродировать кроме железа также медь и свинец. Латунь оказывает токсическое влияние на микроорганизмы, а цинк бактериями не разрушается.

Наиболее благоприятной средой для жизнедеятельности бактерий могут быть речная вода, сточные и грунтовые воды, почва, почвенные удобрения, торф, шлаки. На рост бактерий и на интенсивность их биокоррозии влияют такие факторы, как сезонные колебания влажности почвы и степень аэрации.

Плесень – одна из наиболее коррозионно-активных составляющих биологической среды. Благоприятными условиями для развития плесени является температура 25-35 °С и повышенная влажность воздуха, превышающая 75%. Грибковая плесень содержит 90-95% влаги. Вследствие полярности волокон плесень впитывает влагу из окружающего воздуха и поддерживает увлажненную поверхность изделия, способствуя химическому разрушению материалов. Развиваясь на

поверхности металлов, грибковая плесень выделяет лимонную, щавелевую и другие органические кислоты, которые ускоряют протекание коррозии.

Практика эксплуатации лакокрасочных покрытий в сильно увлажненных помещениях показывает, что органические покрытия также могут поражаться бактериями и плесневыми грибами.

Вследствие биокоррозии на металлических поверхностях могут возникать дефекты: отдельные малозаметные углубления под шламом и тонкими отложениями ржавчины, разъедания в виде оспин, дырчатые углубления, сквозные повреждения.

3.1. Классификация микроорганизмов, участвующих в биоповреждениях

Большинство микроорганизмов имеют одноклеточное строение, например бактерии, микробактерии, дрожжи, простейшие животные (Protozoa) и некоторые водоросли. В природе существуют также микроорганизмы бесклеточной структуры – ультрамикроорганизмы, к которым относят вирусы и фаги. Ряд нитчатых бактерий и многие микрогрибы являются многоклеточными. Колонии микрогрибов разрастаются и достигают размеров, видимых невооруженным глазом. Некоторые микроорганизмы занимают промежуточное положение между перечисленными:

- риккетсии – между бактериями и вирусами;
- актиномицеты – между бактериями и микрогрибами;
- спирохеты – между бактериями и простейшими.

Значительная часть одноклеточных и многоклеточных микроорганизмов принимает активное участие в процессах разрушения материалов конструкций и сооружений. Они стимулируют известные процессы коррозии металлов и старения полимеров, а отдельные виды могут вызывать специфические разрушения – биоповреждения.

Бактерии по форме делят на три основные группы [52]: шаровидные (кокки), палочковидные или цилиндрические (бактерии и бациллы) и извитые (вибрионы и спириллы) (рис. 3.1).

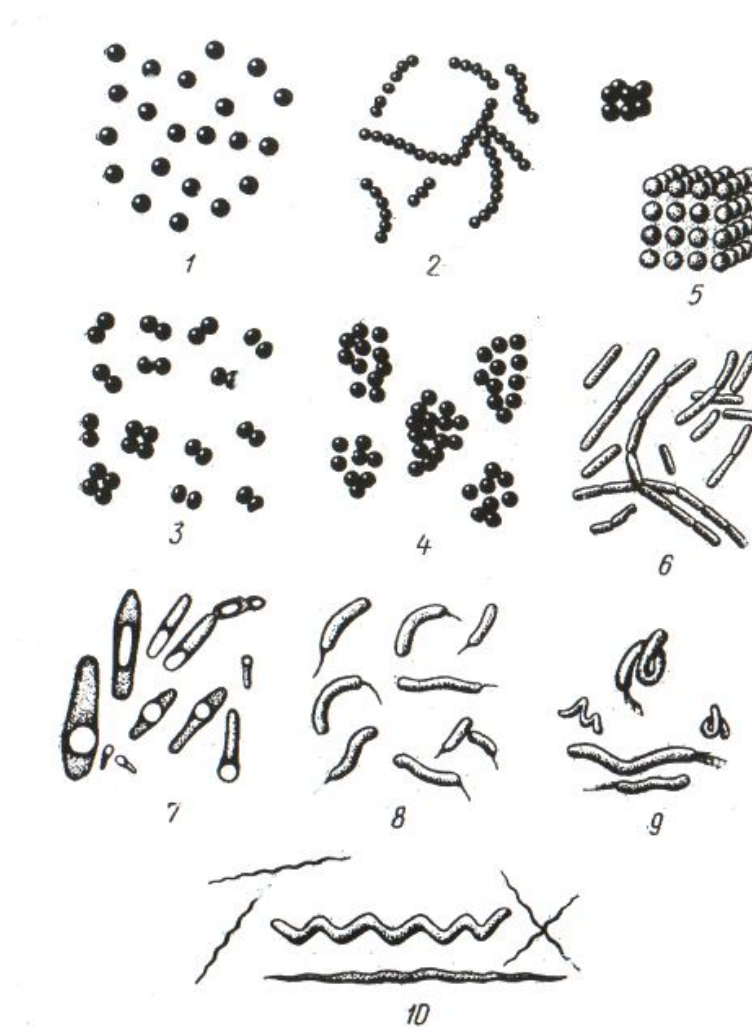


Рис. 3.1. Основные формы бактерий:

- 1 – микрококки; 2 – стрептококки; 3 – диплококки; 4 – стафилококки;
5 – сарцины; 6, 7 – палочковидные; 8 – вибрионы; 9 – спириллы;
10 – спирохеты

Кокки под действием факторов среды могут принимать эллипсовидную, овальную, коническую формы. В зависимости от расположения клеток их можно разделить на следующие группы:

- микрококки – с обособленно размещенными клетками;
- диплококки – с клетками, соединенными попарно;

- тетракокки – сцепленные по четыре вследствие деления клетки в двух взаимно перпендикулярных направлениях;
- сарцины – скопление кокков в виде пакетов из восьми и более клеток, образующихся в результате деления клеток в трех взаимно перпендикулярных направлениях;
- стрептококки, делящиеся в одном направлении и образующие цепи из соединенных друг с другом клеток;
- стафилококки, расположенные в виде гроздьев винограда благодаря делению клеток в различных направлениях.

Палочковидные бактерии состоят из удлиненных клеток. Те из них, которые образуют споры, называют бациллами, те, которые не образуют спор, – бактериями. Они, как и кокки, могут быть сдвоены – диплобактерии и диплобациллы, или расположены цепочкой – стрептобактерии, стрептобациллы. Если палочки укорочены так, что с трудом можно различить длину и ширину, их называют коккобактериями.

Извитые бактерии имеют характерную изогнутую форму. У вибрионов изгиб не превышает четверти оборота, спирали изогнуты так, что могут образовывать несколько витков. К извитым бактериям можно отнести также спирохеты – тонкие длинные палочки с большим числом мелких завитков.

Размеры бактерий зависят от их формы. Кокки имеют диаметр клеток 1,0-2,5 мкм; палочковидные бактерии – 1-10 мкм. Извитые формы могут быть больших размеров. Серо- и железобактерии достигают 50 мкм.

Подвижность бактерий также зависит от формы и строения. Кокки обычно неподвижны, за исключением некоторых форм. Палочковидные и извитые обладают подвижностью. Перемещение их осуществляется с помощью жгутиков – тонких нитей белковой природы. Длина жгутиков – 5-30 мкм, толщина – 0,02-0,05 мкм.

Известны два типа образования жгутиков: полярный, если они расположены у полюсов клетки, и перитрихальный, если они распо-

ложены по всей поверхности клетки (рис. 3.2). Бактерии с одним жгутиком – монотрихи 1, с двумя на разных полюсах – амфитрихи 2, с пучком жгутиков на одном из полюсов клетки – лофотрихи 3, с большим числом жгутиков по всей поверхности клетки – перитрихи. С помощью жгутиков бактерий могут закрепляться на твердых поверхностях [52].

Бактерии со своеобразной морфологией обнаружены в почве. Они участвуют в превращениях железа и марганца и имеют особое строение. *Pseudomicrobium* состоят из круглых, овальных или палочковидных клеток, соединенных тонкими ветвящимися нитями. *Seliberia* – спирально закрученные палочки, соединенные в звездчатые комплексы. В почве и в водоемах обнаружены нитчатые бактерии, состоящие из цепочек палочковидных клеток, окруженных общей оболочкой или слизистым чехлом. Некоторые из них относят к группе серобактерий (*Beggiatoa*, *Trithrix*) или железобактерий (*Leptothrix*, *Grenothrix*), стимулирующих процессы биокоррозии. Еще одной формой бактерий являются стебельковые. Они представляют собой клетку палочковидной, удлинённой слегка изогнутой формы, которая прикрепляется к субстрату с помощью стебелька, отходящего от одного из полюсов клетки.

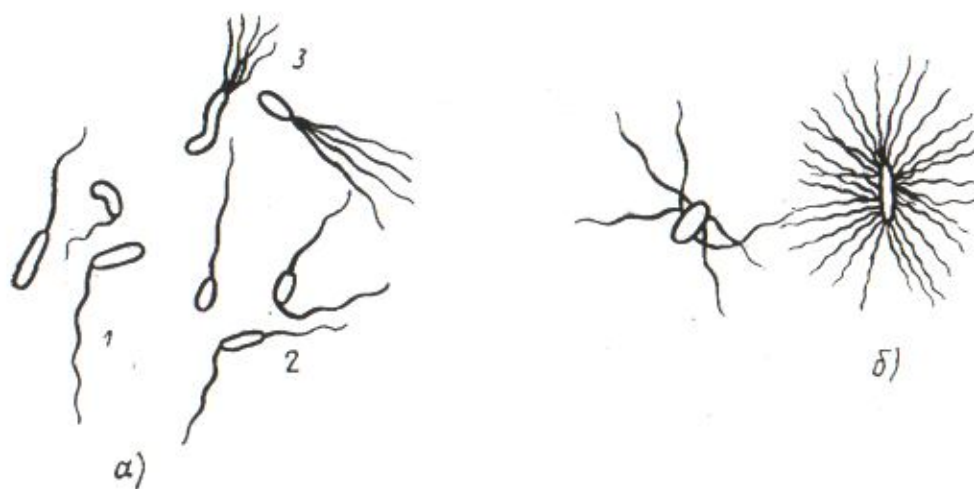


Рис. 3.2. Типы жгутикования бактерий:
а – полярное, б – перитрихиальное

В почвенных суспензиях обнаружены бактерии с придатками другой формы: четковидными, лентовидными, фагоподобными, корневидными. При попадании на поверхности конструкций с частицами почвы они могут участвовать в процессах биоповреждений.

Размножение бактерий происходит в основном вегетативно бинарным делением клетки: путем образования поперечных стенок у грамположительных или перетяжек у грамотрицательных бактерий. Для некоторых видов характерно почкообразование, а также конъюгация клеток.

Миксобактерии представляют особую группу микроорганизмов – слизистые бактерии. Большинство из них – сапрофиты. Клетки имеют вид палочек с заостренными концами размером 1-10 мкм. Миксобактерии двигаются реактивным способом, выделяя слизь в одну сторону. Жгутиков они не имеют. Клетки миксобактерии лишены плотной оболочки, но имеют оформленное ядро. Размножаются перетяжкой с одновременным делением ядра. Миксобактерии живут только при доступе свободного кислорода. Оптимальные условия развития: температура ~30 °С, высокая влажность и нейтральная среда. Миксобактерии сохраняются и при повышенной кислотности и щелочности. Они активно разрушают различные органические вещества, включая клетчатку. Могут участвовать в почвенной коррозии, стимулируя процесс разрушения покрытий (металлических, конверсионных и органических).

Актиномицеты (лучистые грибы) по строению клетки и химическому составу напоминают бактерии, а по способности образовывать мицелий и по характеру размножения – грибы. Это одноклеточные микроорганизмы, представляющие собой тонкие ветвящиеся нити – гифы 0,5-1,2 мкм в сечении различной длины. Некоторые из них не образуют гиф, клетки – палочковидной формы с небольшими боковыми выростами. Размножение происходит оидиями (фрагменты распавшегося мицелия) или спорами, легко прорастающими на питательных средах. Колонии актиномицетов представляют сложную систему гиф, часть которых проникает в субстрат, а другая свободно

ветвится на воздухе и образует бархатистый или мучнистый налет из воздушного мицелия.

Грибы (Mycota или Fungi) представляют собой сообщество растительных организмов, включающее более 100 тыс. видов. Они не имеют хлорофилла и не могут синтезировать органические вещества из углекислого газа. Грибы можно разделить на две большие группы: макрофиты и микрофиты.

Микроскопические грибы обычно растут на поверхности субстрата в виде пушистых, паутинообразных и ватоподобных образований, а некоторые – в виде тонких налетов и пленок. В почве их огромное количество. С глубиной количество грибов резко уменьшается. Грибы участвуют в разложении клетчатки, в превращениях азота, в структурообразовании почвы.

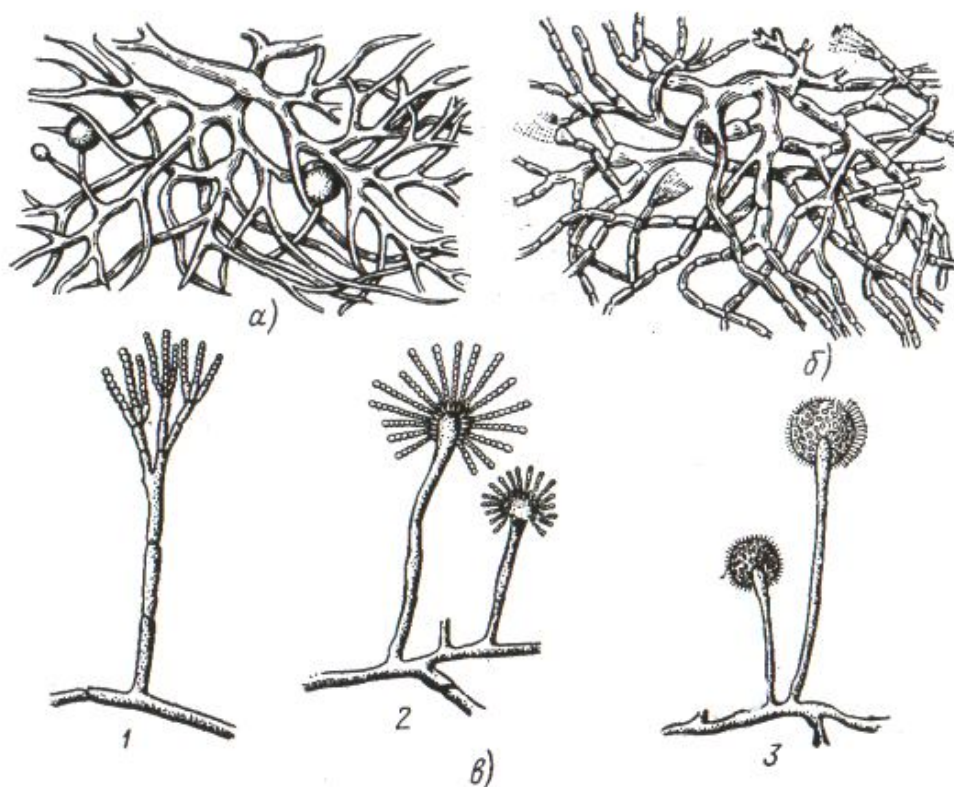


Рис. 3.3. Строение вегетативных органов размножения микрогрибов:

- а – мицелий одноклеточного гриба *Mucor*;
- б – мицелий многоклеточного гриба *Penicillium*;
- в – конидии у *Aspergillus* (2); у *Penicillium* (1);
споры у *Mucor* (3)

Клетки грибов имеют сильно вытянутую форму и поэтому напоминают нити – гифы толщиной 1-15 мкм. Гифы ветвятся и переплетаются, образуя мицелий, или грибницу (рис. 3.3). Грибы, могут быть одноклеточные без перегородок (несептированы) или многоклеточные с перегородками (септированы). Мицелий развивается на поверхности субстрата, часть его проникает в субстрат. В этом случае происходит специфическое разрушение материала [52].

Все грибы делят на миксомицеты, или слизевики (*Muchomycota*), и настоящие грибы (*Eumycota*) [52].

Миксомицеты обычно обитают на отмершей древесине, опавшей листве, в почве, богатой гумусом. Некоторые из них вызывают заболевание и гибель культурных растений, например капусты или картофеля. Характерная особенность миксомицетов – их приспособленность к неблагоприятным условиям среды. Они хорошо переносят морозы и засуху, кислую среду, сублетальные дозы ионов тяжелых металлов. Их вегетативное тело (плазмодий) преобразуется в утолщенную твердую массу (склероций), который сохраняет жизнеспособность в течение десятков лет.

Настоящие грибы подразделяют на следующие основные классы: хитридиевые (*Chytridiomycetes*), оомицеты (*Oomycetes*), зигомицеты (*Zygomycetes*), сумчатые грибы или аскомицеты (*Ascomycetes*), базидомицеты (*Basidiomycetes*), несовершенные грибы, или дейтеромицеты (*Deuteromycetes*).

3.2. Химический состав микроорганизмов

Химический состав микроорганизмов подобен химическому составу животных и растений. Важнейшими элементами, входящими в состав клеток микроорганизмов, являются углерод, кислород, водород, азот, сера, фосфор, магний, калий, кальций, железо. Первые четыре составляют основу органических соединений, их содержится 90-97% в сухом веществе. Другие элементы образуют минеральные соединения, их 5-10%. Содержание сухого вещества не превышает

20-25%, остальное приходится на воду (рис. 3.4). Такое высокое содержание воды свидетельствует о ее большом значении в жизни микроорганизмов. В воде растворены как органические, так и неорганические вещества микробной клетки. В водной среде происходят основные биохимические процессы (гидролиз углеводов, белков и др.), с водой удаляются продукты обмена.

Питание микроорганизмов осуществляется через поверхность их тела путем диффузии в результате разных концентраций веществ внутри и вне организма. Движение растворенных веществ под действием осмотического давления происходит в сторону меньших концентраций, а воды – в сторону больших. Так как поступающие в клетку вещества вовлекаются в биохимические процессы, равновесия их внутри клетки и вне ее практически не наступает.

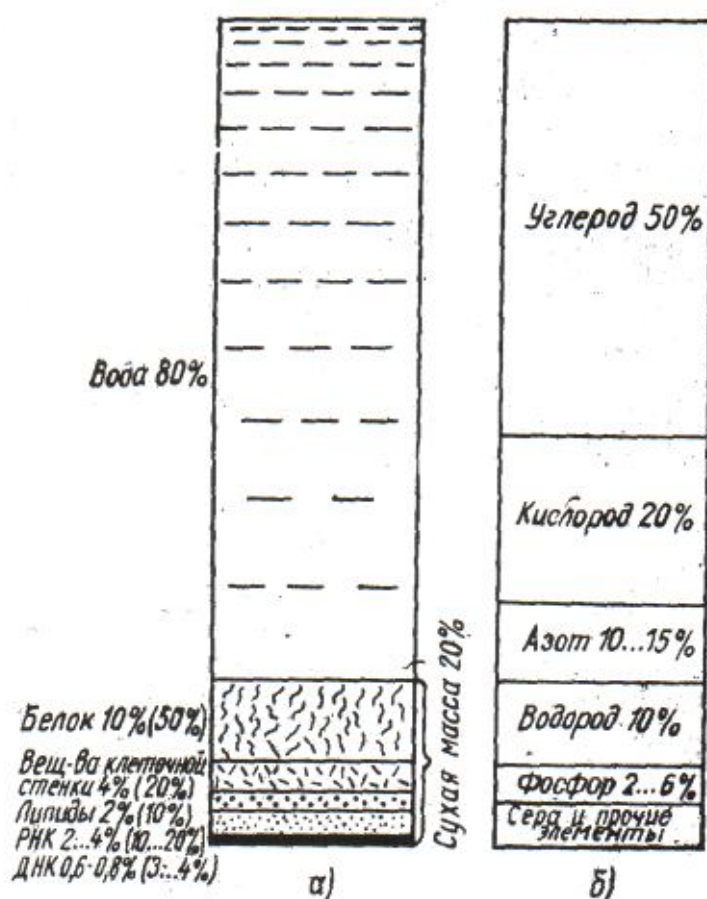


Рис. 3.4. Химический (а) и элементарный (б) состав бактериальной клетки

(в скобках указано относительное количество вещества в сухом воздухе)

Так как поверхность клеток на единицу их массы представляет громадную величину, то процессы обмена и размножения микроорганизмов происходят с большими скоростями, и этим объясняются интенсивные биоповреждения некоторых материалов, на которых идут такие процессы. Давление в клетке создается поступившими в нее веществами, продуктами обмена клеточного синтеза. Высоким осмотическим давлением внутри клетки обусловлен постоянный приток в нее воды. Этим можно объяснить способность микроорганизмов развиваться на сравнительно сухих средах. Так, микрогрибы способны повреждать материалы, имеющие влажность 15-20% и ниже.

3.3. Влияние различных факторов

Развитие микроорганизмов неразрывно связано с окружающей средой. Жизнедеятельность их зависит от внешних воздействующих факторов, которые можно разделить на физические, химические и биологические.

Физические факторы – влажность среды, концентрация веществ в водных растворах, осмотическое давление, температура, радиация.

Влажность среды является определяющим фактором жизнедеятельности многих микроорганизмов. Нитрифицирующие бактерии, например, при недостатке влаги погибают. Грибы и споры многих бактерий, наоборот, сохраняют жизнеспособность в высушенном состоянии десятки лет. Почвенные микрогрибы развиваются наиболее интенсивно при влажности около 60%. Высокое содержание некоторых веществ в водной среде нарушает нормальный обмен между средой и клеткой. Вода выходит из клетки, цитоплазма отделяется от клеточной оболочки (плазмолиз), поступление в клетку питательных веществ прекращается.

Температура среды – важнейший фактор, влияющий на жизнь микробов. Каждому виду микроорганизмов соответствует свой температурный интервал жизнедеятельности и свой оптимум. Микроорганизмы делят на три группы: психрофилы (холодолюбивые) с ин-

тервалом жизнедеятельности 0-10 и оптимумом $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$; мезофилы (предпочитающие средние температуры) – соответственно 10-40 и 25-30 $^{\circ}\text{C}$, и термофилы (теплолюбивые) – 40-80 и 50-60 $^{\circ}\text{C}$. Большинство микроорганизмов – мезофилы, меньшинство – термофилы. Губительное действие высоких температур используют для уничтожения микроорганизмов.

Облучение (солнечный свет, особенно ультрафиолетовые лучи) губительно для микроорганизмов. Рентгеновские и другие радиоактивные излучения в малых дозах стимулируют развитие некоторых микробов, в больших дозах убивают их. Электрический ток высокой частоты, механические сотрясения (вибрации), ультразвук уничтожают микроорганизмы, высокие давления влияют слабо. Некоторые виды грибов выдерживают давление до 102 МПа.

Химические факторы – состав и реакция среды, а также ее окислительно-восстановительные действия. В окружающей среде могут содержаться вещества, которые стимулируют или ингибируют жизнедеятельность микроорганизмов. Стимулируют жизнедеятельность микроорганизмов различные загрязнения. Они же являются важнейшим фактором инициирования процесса биоповреждений.

Большинство бактерий лучше развиваются в нейтральной и слабощелочной среде ($pH=7,0-7,5$). Для грибов и дрожжей благоприятны среды с $pH=3-6$. В очень кислых и щелочных средах микроорганизмы погибают, за исключением специфических видов.

Биологические факторы учитывают взаимоотношения микроорганизмов в окружающей среде. Они могут быть симбиотическими и антагонистическими. При симбиозе виды, находящиеся в сожительстве, поддерживают развитие друг друга, извлекая взаимную пользу. Симбиоз может принимать следующие формы: метабиоз – использование продуктов жизнедеятельности одного микроорганизма другим. Это основная форма взаимоотношений почвенных микробов. Комменсализм – форма существования микроорганизмов, когда они питаются за счет микроорганизмов, не нанося последним ущерба.

При антагонизме одни виды микроорганизмов в результате своей жизнедеятельности губят другие. Это происходит косвенным путем, когда в среде накапливаются продукты жизнедеятельности одних организмов, губительные для других. Явление антагонизма микроорганизмов может явиться основой для разработки биохимических и экологических методов защиты от биоповреждений.

3.4. Классификация биоповреждений металлоконструкций

Механизм биоповреждений сложен. Микроорганизмы могут непосредственно разрушать материал конструкций или стимулировать процессы повреждений. В табл. 3.1 представлена классификация процессов биоповреждений по видам, механизму и условиям их протекания.

Таблица 3.1

Классификация биоповреждений

| Процесс повреждения материала | Характер повреждения | Пример |
|---|---|---|
| Прямое разрушение микроорганизмами | Ассимиляция ингредиентов материалов бактериями, грибами | Повреждение полимерных материалов в атмосферных условиях |
| Химическое разрушение | Воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в токопроводящих средах | Повреждение материалов при контакте с топливами и маслами |
| Электрохимическое коррозионное разрушение | То же в токопроводящих средах | То же в водных средах |
| Комбинирование разрушения | Комплексное воздействие микроорганизмов, продуктов их жизнедеятельности в изменяющихся условиях (конденсация влаги, попадание загрязнений и т.п.) | Повреждение металлоконструкций в специфических условиях эксплуатации (например, разрушение железобетонных сооружений, заглубленных в почву) |

Коррозионные эффекты при участии микроорганизмов аналогичны другим видам коррозии. Например, подобно локальной сосредоточенной коррозии в результате биоповреждений образуются блестящие или шероховатые плоские малозаметные углубления, особенно под шламом или тонкими оксидными пленками, а также раковины различной глубины под слоем продуктов коррозии. Характерные признаки биоповреждений различных материалов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Основные признаки биоповреждения материалов

| Материал | Характерные признаки биоповреждений | Микроорганизмы |
|----------------------------------|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Металл, сплав металлопокрытие | Шероховатые, малозаметные углубления, иногда под шламом и тонким налетом продуктов коррозии; язвенные углубления кратерообразной формы, иногда сквозные с обильным налетом продуктов коррозии; черная сухая корка или пастообразное вещество с белыми или серыми включениями | Бактерии, грибы, продукты их жизнедеятельности |
| Полимер | Потускнение поверхности, потеря глянца, иногда обесцвечивание или появление цветных пятен; тонкие, едва заметные визуально налеты увлажненных участков; визуально заметные налеты мицелия (порошкообразные, сетчато-переплетенные, клочковатые скопления) на отдельных участках поверхности; изменение диэлектрических свойств электроизоляционных материалов; снижение механической прочности | Бактерии, актиномицеты, грибы |
| Лакокрасочное покрытие | Пятна на поверхности, образование бугристости; визуально заметный налет, развитие микроорганизмов внутри пленки и под ней; изменение физико-механических свойств покрытия (потеря эластичности, прочности, вздутия, отслаивания, растрескивание); образование и накопление продуктов коррозии под пленкой; сквозные питтинги в пленке покрытия | То же |

| 1 | 2 | 3 |
|--|---|---|
| Эластомеры, каучук, резина | Потускнение поверхности, слизистые пятна, пигментация, специфический запах; сетка мелких трещин с поверхностным налетом темного цвета; налет (порошкообразный и войлочный) мицелия грибов, визуально заметного; снижение герметизирующих свойств уплотнительных материалов; снижение диэлектрических свойств электроизоляционных материалов; набухание и изменение формы деталей | Бактерии, грибы, актиномицеты |
| Строительный материал (дерево, камень, бетон, кирпич, связующие) | Появление цветных пятен; визуально заметный налет (порошкообразный и войлочный); снижение механической прочности материалов; размягчение и раскрашивание материалов | Бактерии, грибы, актиномицеты и другие обростатели |
| Топливо, масло, горючесмазочный материал (ГСМ), технологическая добавка органической природы | Рыхлые налеты, отличающиеся по цвету и консистенции в поверхностных слоях смазочного материала, в объеме топлива или на границе раздела водного и топливного слоев; расслоение жидких продуктов, помутнение, выпадение осадков; образование стойких эмульсий, снижение эксплуатационных свойств продуктов; налеты коррозии на поверхностях элементов металлоконструкций, контактирующих с ГСМ | Бактерии различных видов, реже грибы и актиномицеты |

Биокоррозия – это процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия микроорганизмов. Часто инициирование процессов электрохимической коррозии металлов связано с жизнедеятельностью бактерий и грибов.

Биокоррозия рассматривается как самостоятельный вид коррозии наряду с такими, как морская, атмосферная, грунтовая, контактная и т. п. Однако чаще она протекает совместно с атмосферной или почвенной, в водных растворах или в неэлектролитах, инициирует и интенсифицирует их [52].

Биокоррозия является характерным процессом разрушения металла оборудования в ряде отраслей промышленности. Биоповрежде-

ниям подвержены подземные сооружения, метро, оборудование нефтяной промышленности, топливные системы самолетов, трубопровод при контакте с почвой и водными средами, элементы конструкций машин, защищенные консервационными смазочными материалами и лакокрасочными покрытиями.

Бактериальная коррозия может происходить при температуре от 6 до 40 °С, $pH=1,0-10,5$, в присутствии органических и неорганических веществ, включающих элементы: углерод, серу, азот, фосфор, калий, железо, водород, кислород и др.

Разрушение металла происходит по причинам, непосредственно или косвенно связанным с жизнедеятельностью бактерий. При этом на поверхности металла образуются различные электрохимические концентрационные элементы. В растворе или на поверхности металла создаются агрессивные химические соединения, изменяются электрохимические потенциалы среды в связи с изменением концентрации кислорода в растворе. На рис. 3.5 представлена схема процесса биокоррозии в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), выделенных из пластовых вод месторождений нефти.

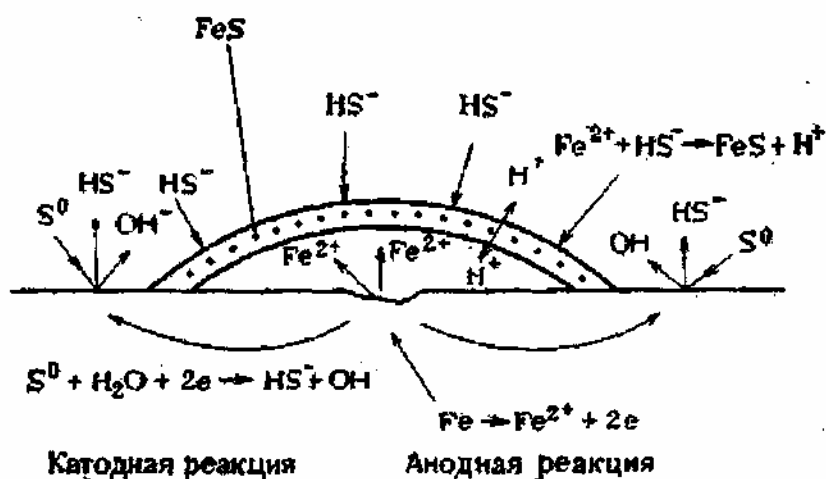


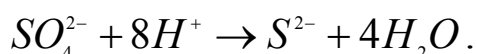
Рис. 3.5. Схема бактериальной коррозии в присутствии СВБ

Бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям

среды. Последнее объясняется тем, что они могут адаптивно образовывать ферменты, необходимые для трансформации питательных сред.

Бактерии могут инициировать процесс коррозии металлов с образованием сульфидов.

Установлено, что высокая коррозионная активность СВБ связана с интенсификацией катодного процесса, обусловленного потреблением атомарного водорода по реакции:



Сульфид ионы, образующиеся в результате этой реакции, могут ускорять развитие коррозии, однако в деаэрируемых нейтральных растворах в присутствии СВБ этого не происходит. Скорость коррозии существенно возрастает в присутствии элементарной серы [52], так как она выполняет роль, аналогичную растворенному кислороду в аэрируемых электролитах. Течение процесса зависит от скорости диффузии элементарной серы к поверхности металла, т. е. от интенсивности перемешивания раствора. При отсутствии перемешивания раствора сера распределяется неравномерно, и наступает локальная коррозия (см. рис. 3.5).

В начальной стадии развития питтинга происходит связывание ионов металла сульфид-анионами в нерастворимый сульфид железа, который экранирует анодную зону от раствора. Образование сульфида сопровождается накоплением ионов H_3O^+ , т. е. подкислением электролита внутри питтинга. Концентрация серы в анодной зоне снижается, а на катодных участках возрастает. Это приводит к интенсификации катодного процесса, и питтинг развивается автокаталитически.

Электрохимическая коррозия металлов происходит при деполяризации локальных элементов. В аэробных условиях процесс идет при участии кислорода воздуха (анодное растворение стали, катодная

деполяризация и образование продуктов коррозии). В условиях анаэробно-биотического процесса коррозии продолжает развиваться при участии бактерий, и имеет место анаэробная коррозия.

В подземной коррозии труб и повреждениях изоляционных покрытий основное участие принимают бактерии. В почве вблизи поверхности трубопровода, защищенного различными полимерными покрытиями, обнаружены *Pleomorphic rods*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Micrococcus paraffinae* и другие бактерии [52].

Микологическая (грибная) коррозия – разрушение металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате жизнедеятельности мицелиальных (несовершенных, плесневых) грибов. Она является частным случаем биоразрушения материалов конструкций в специфических условиях эксплуатации.

Биоповреждения материалов эксплуатирующихся машин и сооружений грибами представляет большую опасность. Они могут снижать прочностные, электроизоляционные и другие свойства материалов и покрытий, стимулировать коррозию металлов. Большое многообразие грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания приводят к тому, что объем повреждаемости ими материалов значительно превышает объем, стимулируемый бактериями.

Если для развития сульфатвосстанавливающих, метанообразующих и железобактерий необходимы специальные условия, то для микрогрибов достаточно незначительного загрязнения и временного повышения влажности воздуха, чтобы образовалась колония на поверхности конструкции.

Повреждения грибами имеют характерные признаки и особенности. Грибы не содержат хлорофилла и по способу питания относятся к гетеротрофам, т. е., как и гетеротрофные бактерии, потребляют углерод из готовых органических соединений, в том числе из ядов (цианидов, фенола и др.).

Воздушные среды, содержащие углекислоту, аммиак, этиловый спирт и другие вещества, могут стимулировать развитие отдельных

видов грибов. Основным фактором, способствующим развитию грибов, является вода, которая составляет главную часть клеточного тела гриба. Пылевидные частицы, оседающие на поверхности изделия, обычно содержат споры грибов и органические соединения, необходимые для питания грибницы. Эти частицы, являясь гигроскопичными, сохраняют влагу на поверхности материала.

Большое влияние на прорастание спор оказывает температура. Температурный интервал жизнедеятельности грибов достаточно широк – от 0 до + 45 °С, при этом каждый вид грибов имеет свой температурный оптимум. Некоторые грибы способны развиваться и при более высоких (термофилы) или более низких (психрофилы) температурах. Отрицательное влияние на рост грибов оказывает движение воздуха, которое препятствует оседанию спор на поверхности материала и повреждает мицелий. Значительное увеличение или уменьшение pH также неблагоприятны для развития грибов.

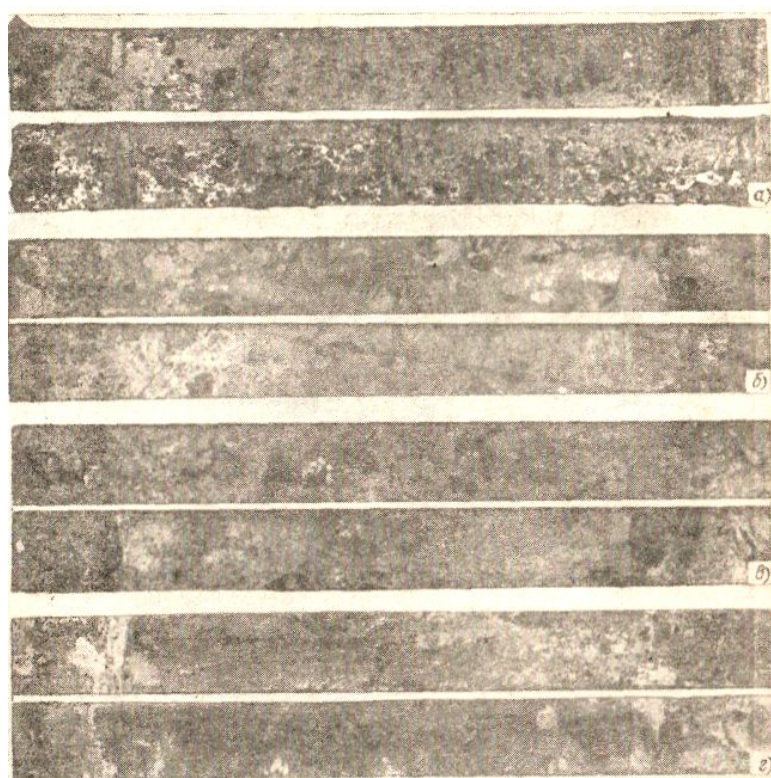


Рис. 3.6. Биокоррозия металлических образцов после двухлетней экспозиции в питательных средах с мицелиальными грибами:
а – сталь 45; б – сплав АМг; в – сплав АМц; г – латунь Л63

Полимеры поражают грибы *A.niger* и *A.flavus*. Зоны поражения отличаются цветом и изменением структуры. Поражение имеет локальный характер (пятна 2-3 см²). Металлы поражаются исключительно грибами *P. Sp.* Зоны поражения отличаются потемнением поверхности (рис. 3.6) [52].

Продукты коррозии обнаружены на поверхностях углеродистых и низколегированных сталей, алюминиевых сплавов и латуней, металлопокрытий, избирательно – на высоколегированных сталях (рис. 3.7).

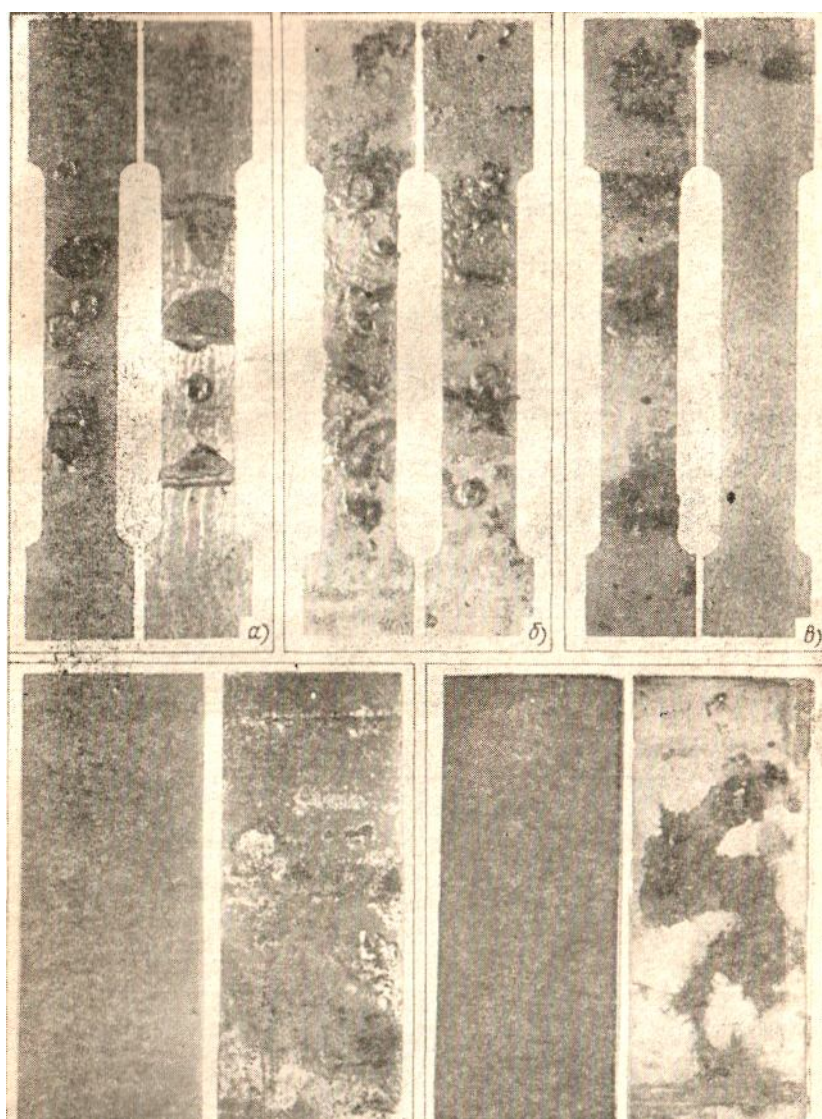


Рис. 3.7. Биокоррозии металлических образцов и покрытий после годовой экспозиции в питательных средах с мицелиальными грибами:
а – сталь 45; б – 30ХГСА; в – МА2-1; г – цинковое покрытие;
д – хромовое покрытие (на г, д слева показаны контрольные образцы)

Слабый рост микрогрибов в виде прорастаний конидий с образованием коротких неветвящихся гиф наблюдается на цинковых покрытиях (*Cephalosporium* sp.) независимо от метода их получения. Суммарный эффект разрушения в результате биокоррозии больше у цинковых покрытий, полученных из цианистого электролита. На хромовых блестящих покрытиях наблюдается аналогичная картина с прорастанием, в основном *Cladosporium* sp. Незначительным изменениям (потемнение поверхности с образованием легкого налета продуктов коррозии) подвергаются цинковые, кадмиевые, медные и комбинированные медь-никель-хромовые покрытия.

Анализ случаев повреждения труб систем промышленного водоснабжения и идентификация микроорганизмов свидетельствуют о комплексности процессов [52]. Отмечены сезонные изменения микрофлоры: зимой доминируют железобактерии, летом СВБ. В процессах биокоррозии принимают участие микрогрибы (*Cl. resinae*), микроводоросли, вступающие в ассоциации с бактериями. Повреждения носят локальный характер, а глубина их иногда достигает критических величин, приводящих к нарушению герметичности или прочности конструкций. В теплообменниках часто образуются слизевые образования за счет развития микроорганизмов.

Значительному повреждению микроорганизмами подвергаются строительные материалы, в том числе ситаллы. Несмотря на высокую гидрофобность этих стройматериалов и присутствие в составе добавок различных токсинов, таких как ионы кобальта, меди и других, при длительной эксплуатации, особенно в условиях влажного теплого климата, отмечены случаи их обрастания различными грибами.

3.5. Биоповреждения полимерных материалов

Повреждения полимеров биокоррозией – распространенное явление. Наибольший объем занимают повреждения микрогрибами. При воздействии грибов полимеры изменяют цвет, структуру, а в тонких пленках – герметичность и прочность. Повреждения полимеров про-

исходят в результате разрастания колоний грибов, проникновения грибницы через микронесплошности, а также вследствие воздействия продуктов метаболизма.

На рис. 3.8 показано обрастание грибами лакокрасочного покрытия из ЭП-51 и полимерной ткани ФЛТ-42, предназначенных для защиты металлоконструкций от проникновения влаги.

Биостойкость полимерных материалов снижается в процессе их старения.

Биоповреждения и старение полимеров – взаимосвязанные стимулирующие друг друга явления. Поэтому ингибирование одного из этих процессов вызывает торможение другого.

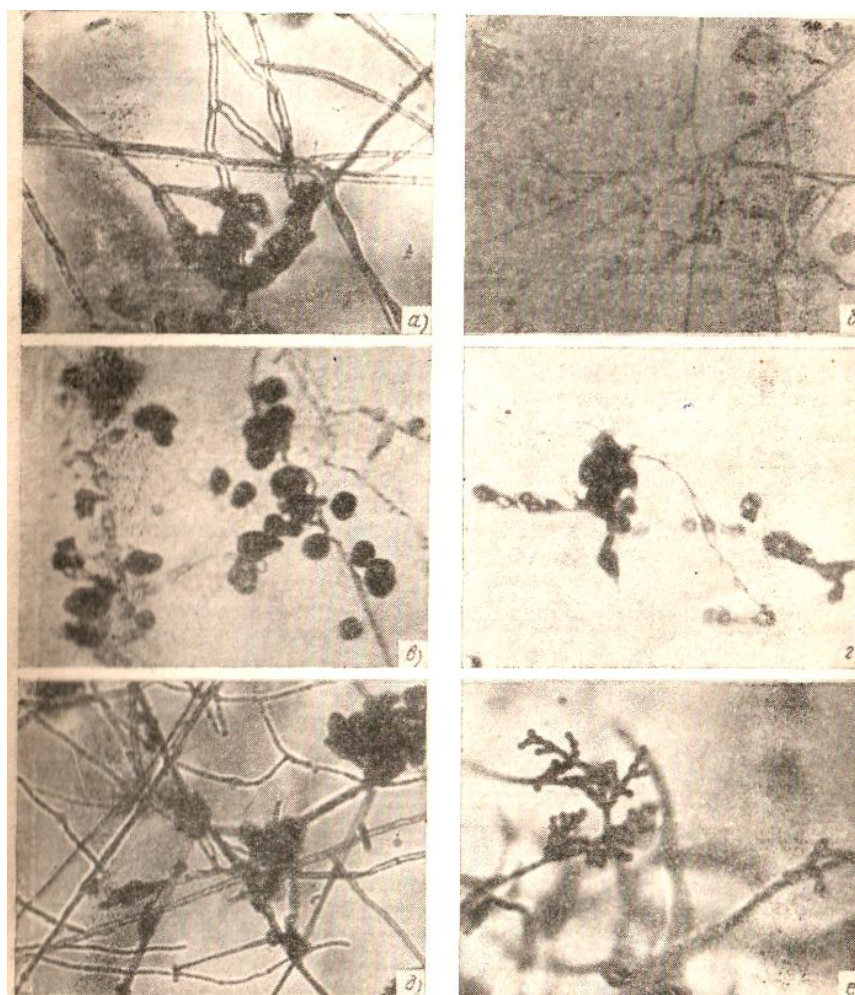


Рис. 3.8. Повреждения ткани ФЛТ-42 и ЛКП ЭП-51 микрогрибами:
а – *Penicillium* sp; б – *Cephalosporium* sp; в – *Trichoderma* sp
на ЛКП-51; г – *Alternaria* sp; д – *Aspergillus* sp на ФЛТ-42;
е – *Cladosporium* sp

По степени повреждаемости грибами в условиях эксплуатации все эластомеры, включающие синтетические и натуральные каучуки, резиновые смеси и ингредиенты резин, разделяют на следующие группы: *стойкие*, *полустойкие* и *нестойкие*. Резины, не содержащие фунгицидных добавок, обычно повреждаются грибами в различной степени (рис. 3.9).

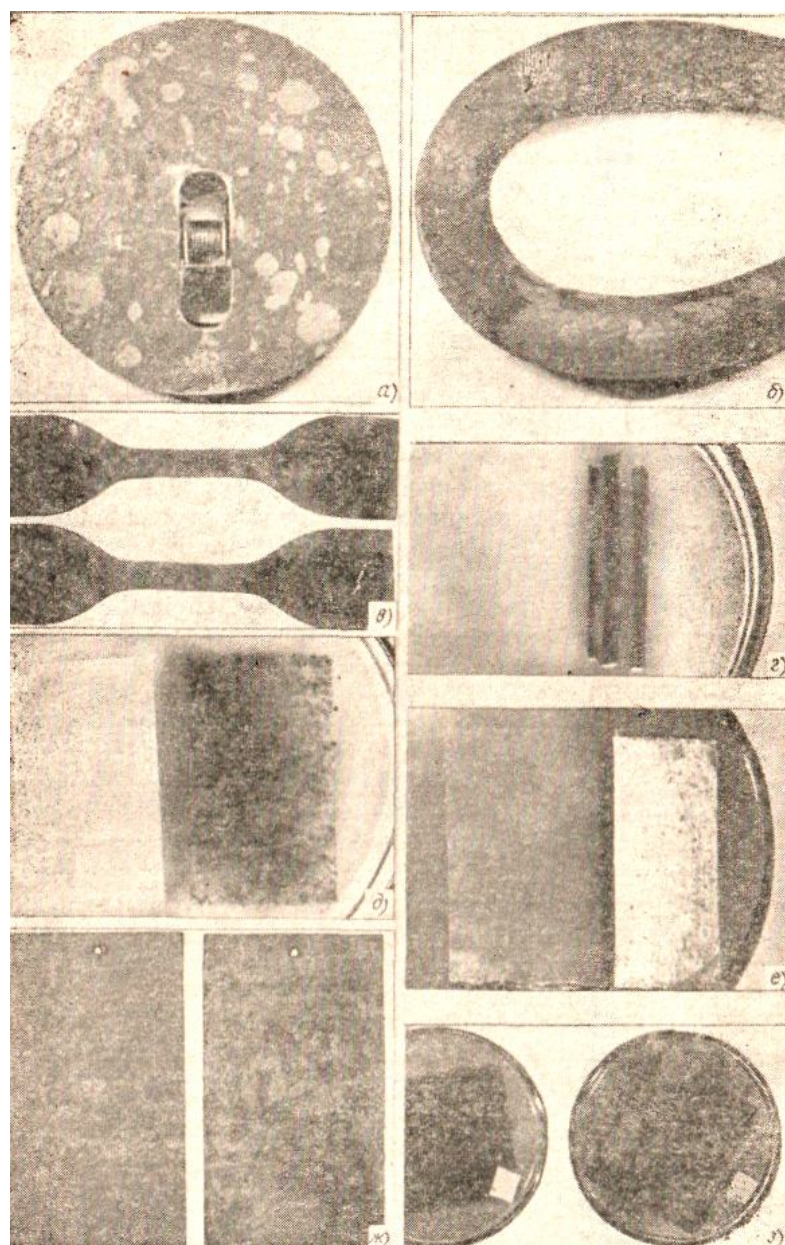


Рис. 3.9. Биоповреждения мицелиальными грибами неметаллических материалов и покрытий:

a – ЛКП ПФ-223; *б* – резиновая трубка; *в* – образцы из резины НО-68-1;
г – трубка ТЛМ; *д* – бумага; *е* – гофрированный картон; *ж* – ЛКП ХВ-125;
з – ткань 500 (на *д*, *з* слева контрольные образцы)

3.6. Механизм биоповреждений материалов

Процесс биоповреждений материалов в общем виде можно разбить на шесть этапов.

Первый этап – перенос микроорганизмов из воздушной, водной сред или из почв на поверхность металлоконструкций. Этот этап предшествует возникновению биоповреждений. Наибольшим воздействиям на этой стадии подвержены материалы, находящиеся вблизи почв и листвы деревьев или контактирующие с ними. Перенос микроорганизмов возможен также посредством воздушных потоков, несущих бактерии, актиномицеты и мицелий грибов с частицами почвы. Возможны случаи переноса микроорганизмов с загрязнением поверхностей технологического характера (при сборке конструкций в условиях производства или при их ремонте). На участках соприкосновения поверхностей с руками человека остаются смазочные материалы, масла, волокна тканей, частицы пыли, песка.

Для предотвращения биоповреждений на первом этапе необходимо исключить попадание микроорганизмов на поверхность металлоконструкций. Это делается путем частичной или полной герметизацией поверхности, очисткой поступающего воздуха от загрязнений с одновременной его осушкой, а также предотвращением загрязнения поверхностей или проведением их очистки перед эксплуатацией конструкции и во время ремонтно-технического обслуживания.

Второй этап – адсорбция микроорганизмов и загрязнений на поверхностях материалов конструкций.

Процесс достаточно сложен и определяется следующими факторами:

- активностью микроорганизма;
- свойствами, основным из которых является шероховатость поверхности;
- характером среды, например наличием кислорода в воздухе, температурным интервалом, относительной влажностью воздуха, увлажнением поверхности и pH водных плёнок;

– условиями контакта между микроорганизмами, загрязнениями и поверхностями материалов.

Возможны следующие случаи расположения микроорганизмов и частиц загрязнений у поверхностей материалов конструкций [52] (рис. 3.10):

- раздельное расположение микроорганизмов и частиц загрязнений (*a*);
- образование мостиков между частицами через бактерии, и наоборот – между бактериями через частицы (*б*);
- адсорбция микроорганизмов на поверхности больших по размеру частиц и проникновение в частицу (*в*);
- адсорбция меньших по размеру частиц на поверхности микроорганизмов (*г*);
- образование конгломератов из микроорганизмов и частиц загрязнений (*д*), которые имеют большое значение для диффузии питательных веществ, продуктов обмена, развития процесса биоповреждения;
- к частицам загрязнений и поверхностям материалов бактерии могут прикрепляться боковой стороной, капсулой, полюсом, жгутиками (*е*).

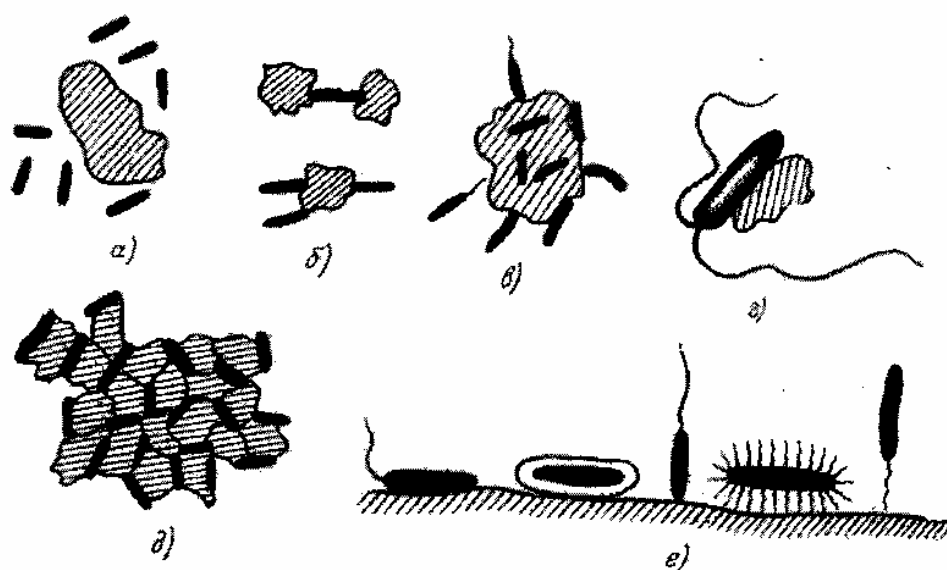


Рис. 3.10. Взаимное расположение микроорганизмов и частиц загрязнений на поверхности материала

Микроорганизмы могут покрыть поверхность в один или несколько слоев. Их строение позволяет достаточно прочно прикрепляться к твердым поверхностям. Например, актиномицеты имеют мицелий, предназначенный для размножения, прикрепления к субстрату и извлечения питательных веществ. Мицелий, служащий для прикрепления, состоит из тончайших гиф, отличающихся кожистым строением и значительной плотностью [52]. От прочности сцепления микроорганизмов и частиц, структуры загрязнений и условий эксплуатации металлоконструкций зависит эффект биоповреждений.

Одним из возможных направлений борьбы с биоповреждениями металлоконструкций является снижение шероховатости и пористости поверхностей и придание им водоотталкивающих свойств (гидрофобизация).

Третий этап – образование и рост микроколоний до видимых невооруженным глазом. Процесс сопровождается появлением коррозионно-активных метаболитических продуктов и локальным накоплением электролитов с избыточным содержанием ионов гидроксония H_3O^+ .

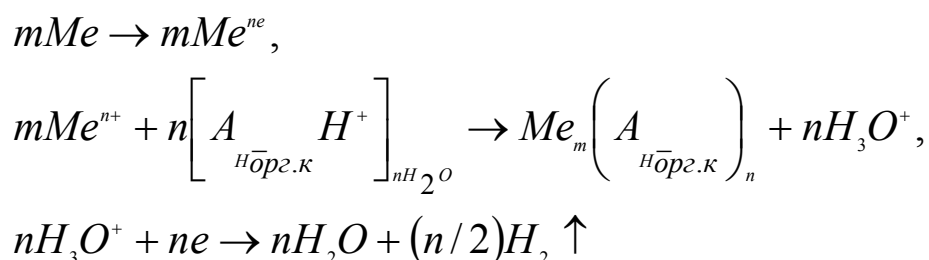
Состав биоценоза и эффект повреждения материала определяются характером субстрата (доступностью для заселения микроорганизмами), террестриальным фактором (потенциалом инокулюма в почве и воздухе), уровнем загрязнений (исходя из мероприятий по очистке, специфики производства и эксплуатации).

Экологические условия определяют видовой состав микроорганизмов. Отдельные виды микроорганизмов имеют широкое распространение в природе. Обычно эти грибы отличаются большой агрессивностью к материалам, продуцируя такие метаболиты, как органические кислоты, ферменты, пигменты. Они легко адаптируются на материалах различной химической природы. Особое внимание заслуживает *Aspergillus*, который является продуцентом органических кислот, ряда ферментов, антибиотиков, ряда токсичных и канцерогенных веществ.

На этом этапе целесообразно применение мероприятий по очистке поверхностей металлоконструкций составами, включающими биоциды.

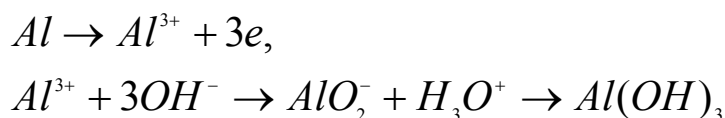
Четвертый этап – воздействие продуктов метаболизма, образующихся в результате жизнедеятельности колоний микроорганизмов, на материал конструкции (кислотное, щелочное, окислительное и ферментативное). Несовершенные грибы (аэробные гетеротрофы) стимулируют коррозию металлов следующим образом.

– Действием органических кислот по реакциям:

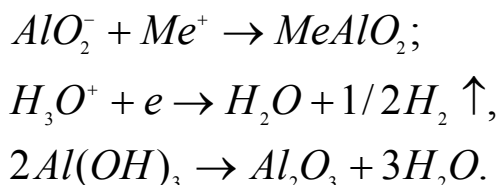


Органические кислоты, продуцируемые грибами, повышают агрессивность среды, стимулируя процессы коррозии металлов и деструкцию полимеров, а также служат источником углерода для дальнейшего развития микроорганизмов.

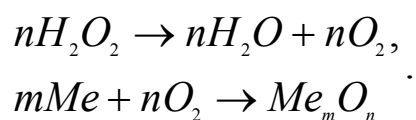
– Действием щелочной среды, создаваемой грибами, не образующими кислот, например по реакции:



или



– Действием окисленных ферментов с выделением перекиси водорода, а затем атомарного кислорода при разложении перекиси водорода:



Продукты коррозии, в свою очередь, стимулируют процесс разложения перекиси водорода.

Ферменты, выделяемые грибами, являются мощным фактором биоповреждений металлоконструкций. К таким ферментам относят *оксидоредуктазы* (каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза) и *эстеразы* (фосфатазы, липазы).

Ряд материалов и покрытий разрушаются продуктами преимущественно определенного вида ферментов:

- а) резины, битумы – продуцентами липазы;
- б) строительные материалы – продуцентами дегидрогеназы, каталазы, пероксидазы;
- в) фенопласты – фосфатазы;
- г) разрушение многих полимерных материалов происходит в результате комплекса реакций окислительно-восстановительных процессов, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др.;
- д) алканы, входящие в состав нефтепродуктов, разрушаются в результате термического окисления;
- е) алкены разрушаются гидратацией двойной связи с образованием эпокси-групп, этанолов и диолов.

Введение веществ, замедляющих процесс развития микроорганизмов и нейтрализующих продукты их жизнедеятельности, необходимо для снижения эффекта биоповреждений. Возможно применение методов биологической (экологической) защиты.

Пятый этап – стимулирование сопутствующих биоповреждениям коррозионного разрушения металлов и старения полимеров.

Стимулирование электрохимической коррозии происходит в результате появления концентрационных элементов на поверхности конструкций при накоплении продуктов жизнедеятельности микро-

организмов, повышающих агрессивность среды. При этом происходят разрушение защитных пассивных пленок на металле и деполяризация катодного и (или) анодного процессов. Изменение ЭДС коррозионных элементов приводит к локализации процесса коррозии. Стимулированию локальной коррозии также способствует неравномерность распределения колоний микроорганизмов, образование сероводорода, сульфидов, ионов гидроксония, гидрат-ионов и т. п. в условиях, исключающих появление этих соединений. Постоянная изменчивость микроорганизмов, миграция катодных и анодных фаз, сочетания аэробных и анаэробных процессов приводят к появлению значительных коррозионных эффектов и создают предпосылки к возникновению отказов. Участие в процессе коррозии микроорганизмов снимает известные ограничения условий его протекания по температуре и влажности. Бактерии, например, могут стимулировать процесс биоповреждений в широком интервале температур от 0 до 70 °С, а грибы – в широком интервале относительной влажности воздуха – от 10 до 98%. Стимулирование старения полимеров микроорганизмами происходит в основном в направлении усиления химической деструкции продуктами жизнедеятельности, а затем и прямым потреблением ими веществ распада полимерных цепей или некоторых ингредиентов полимеров.

Методами защиты на этой стадии являются использование биоцидов со свойствами ингибиторов коррозии и старения, очистка поверхностей конструкций, изменение условий эксплуатации и др.

Шестой этап – синергизм биоповреждений, который происходит в результате наложения ряда факторов и взаимного стимулирования процессов разрушения материалов (собственно биоповреждений, старения, коррозии, изнашивания, усталостных явлений), а также развития биоценозов.

Характер и интенсивность биоповреждений определяются многими факторами, из которых следует особо отметить адаптацию и видовой отбор микроорганизмов в процессе эксплуатации. Высокая приспособляемость микроорганизмов к условиям обитания и источ-

никам питания делает невозможным получение биостойких материалов на достаточно длительный период и унификацию средств защиты.

Усилению биоповреждений способствуют процессы, протекающие как внутри микроорганизмов, так и во взаимодействии различных групп, родов и видов микроорганизмов. На поверхности материалов обычно существуют различные микроорганизмы: бактерии, грибы, дрожжи, актиномицеты. Между ними возникают новые связи, в результате которых формируются взаимно функционирующие ассоциации, обеспечивающие выживание и адаптацию отдельных видов. Среди множества влияющих факторов основное значение имеет субстрат, на котором происходит формирование микробных ценозов.

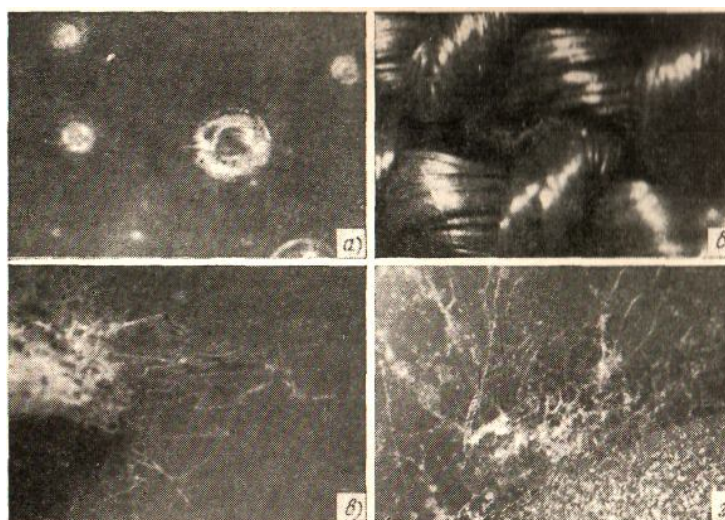


Рис. 3.11. Рост грибов и повреждения загрязненных материалов:

- а* – возникновение колоний *A. niger* на поверхности стекла;
б – то же, между нитями ткани ФЛТ-42; *в* – рост колебаний на погибшем насекомом; *г* – проникновение мицелия грибов в полимер

Функциональные взаимосвязи между микроорганизмами могут существенно влиять на процесс повреждения материала. В процессе жизнедеятельности одни микроорганизмы могут создавать условия для развития других видов. Это способствовало накоплению продуктов метаболизма и усилению эффекта биоповреждений несовершенными грибами (рис. 3.11). Ассоциации обрастателей водоохлаждаю-

щих систем возникали следующим образом: вначале – железобактерии и слизиобразующие микроорганизмы, затем – сине-зелёные, диатомные и зеленые водоросли, а также простейшие (жгутиковые, инфузории, нематоды). Кроме того, обнаружены бактерии кокцидной и палочковидной формы, грибы-сапрофиты и актиномицеты. Интенсивность обрастаний в короткий период может достигать угрожающих размеров, приводящих к нарушению работоспособности технических систем [52].

При повреждении лакокрасочных покрытий (ЛКП) различают следующие этапы:

- 1) колонии вырастают на загрязнениях, которые накапливают продукты метаболизма;
- 2) растворение последних в пленках влаги стимулирует процесс набухания ЛКП и проникновение влаги сквозь покрытие;
- 3) разрушается грунтовка и начинается коррозия металла;
- 4) пленка ЛКП вздувается и отслаивается вместе с находящейся на ней колонией грибов, обнажаются разрыхленная шпатлевка и гидроксид металла (рис. 3.12, в).

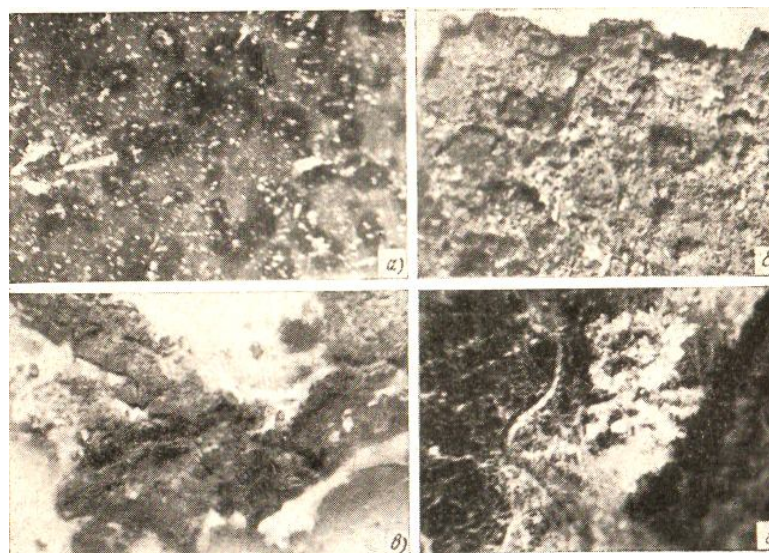


Рис. 3.12. Повреждения смазочных материалов, ЛКП и металлов грибами:
а – начало роста на загрязнениях в смазочном материале ЦИАТИМ;
б – сплошное заселение грибами смазочного материала;
в – разрушение ЛКП; *г* – продукты метаболизма грибов и коррозии алюминиевого сплава

Механизм биоповреждения незащищенного металла (алюминиевого сплава) следующий: продукты метаболизма повышают агрессивность влаги на поверхности металла, которая растворяет защитную окисную пленку и стимулирует процесс солеобразования.

Кристаллы солей хорошо видны после высыхания поверхности вокруг колоний грибов (рис. 3.12, *г*). Длительное сохранение влаги вызывает язвенную коррозию. Особую опасность представляют капиллярные зазоры, в которых возможно развитие щелевой коррозии.

3.7. Методы защиты от биоповреждений

Главным средством борьбы с биокоррозией является обработка технологических сред бактерицидными микропрепаратами (хлором и его соединениями, формалином и др.). Перспективны введение в состав конструкционных материалов и защитных покрытий веществ, угнетающих или уничтожающих микрофлору, а также электрохимическая защита.

3.7.1. Классификация методов защиты от биоповреждений

Защита от биоповреждений необходима на всех стадиях проектирования, производства и эксплуатации машин и аппаратов. Она возможна в следующих направлениях:

- воздействие на среду. Улучшение условий эксплуатации, проведение профилактических мероприятий по очистке окружающей среды и поверхности металлоконструкций от загрязнений и микроорганизмов, введение эффективных летучих и адсорбирующих твердыми поверхностями биоцидов;

- воздействие на материалы и защитные покрытия. Повышение гидрофобности поверхностей, введение эффективных биоцидов в полимерные материалы и ЛКП на стадии производства деталей и узлов, использование биостойких полимеров;

– комбинированные методы (сочетание упомянутых выше направлений).

Наиболее перспективны следующие методы защиты:

а) химические (разработка эффективных средств, содержащих вещества с полифункциональными свойствами ингибиторов коррозии, старения и биоповреждений, экологически правильных);

б) физические, радиационные (например, использование γ -облучения готовых изделий);

в) биохимические и экологические (применение групп и родов микроорганизмов с антагонистическими признаками относительно разрушителей исходя из их физиологических особенностей или биохимических свойств);

г) применение веществ биогенного происхождения и фитонцидов;

д) подавление развития микроорганизмов сдвигом реакции накопления продуктов обмена в противоположную сторону.

Обобщенный вариант перечисленных классификаций приведен на рис. 3.13.

3.7.2. Методы защиты, применяемые на стадии производства

Лакокрасочные покрытия легко поражаются микроорганизмами, в основном грибами. Рост грибов может происходить как на поверхности пленки, так и внутри нее, что приводит к сквозным поражениям покрытия. Биостойкость ЛКП зависит от материала подложки, различных добавок, а также от природы, химического состава и свойств применяемых пигментов, от типа грунта и режимов сушки наносимого покрытия. Степень повреждаемости ЛКП и полимерных материалов определяется также условиями и длительностью эксплуатации, преобладанием видов грибов в верхних слоях почвы данного района [52].

К методам защиты ЛКП от биоповреждений относят:

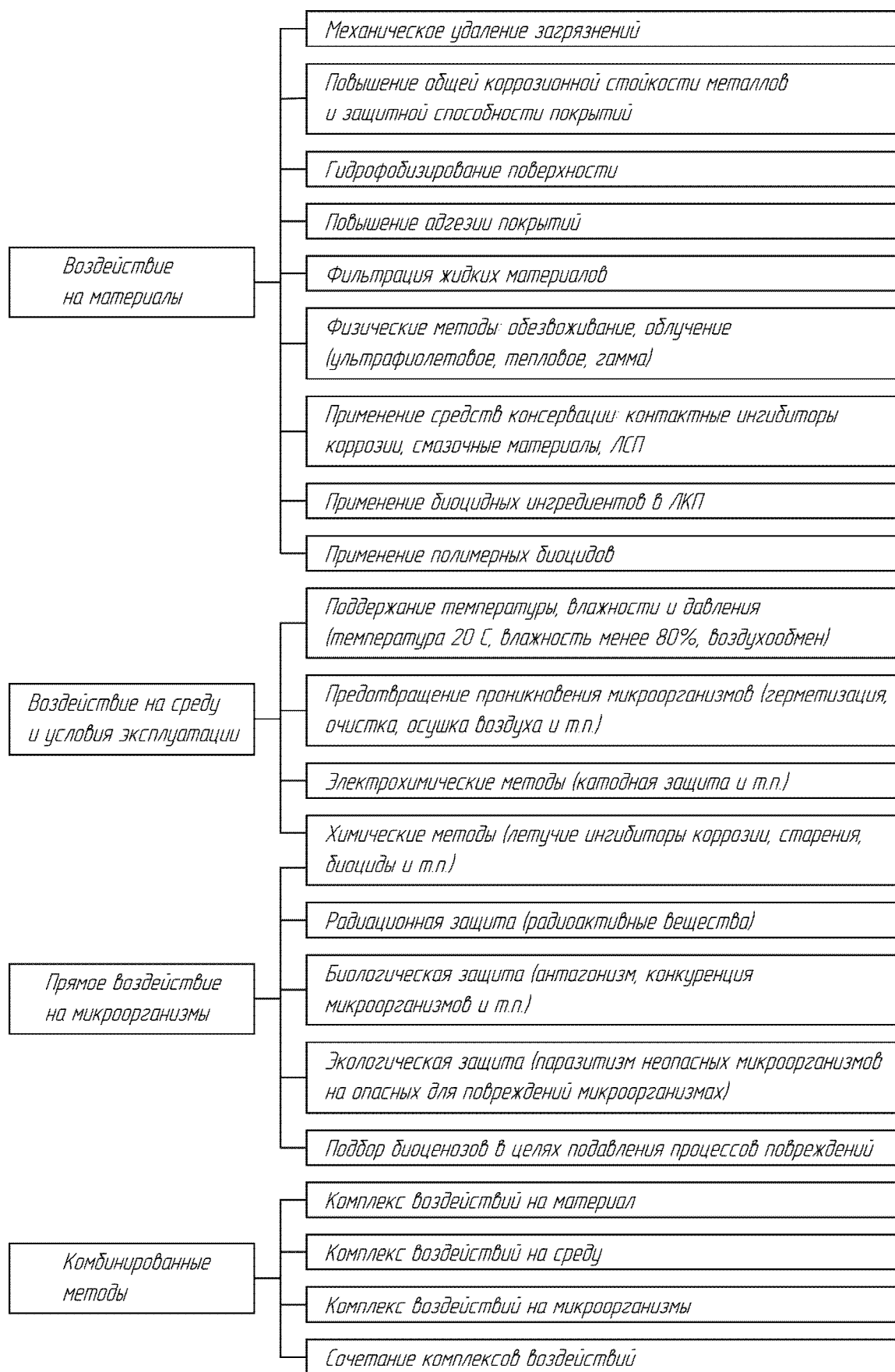


Рис. 3.13. Классификация методов защиты от биоповреждений

- улучшение физико-механических и специальных свойств покрытий;
- введение в состав покрытия компонентов, устойчивых к воздействию микроорганизмов;
- применение биоцидов в условиях производства и ремонта аппарата на стадии приготовления лакокрасочных смесей (создание биоцидных ЛКП);
- создание ЛКП на основе биостойких полимеров;
- осуществление дополнительной защиты поверхности аппарата в условиях эксплуатации.

Покрытия, включающие грунт на основе водорастворимой модифицированной алкидной смолы с биоцидными добавками оксида железа, двуоксида железа, титана и силикохромата свинца, а также фосфатов цинка и хрома имеют высокую биостойкость. Фосфаты цинка и хрома хорошо совмещаются с большинством связующих. Вследствие низкой растворимости фосфатов применяют их комбинации с пассивирующими анионами.

Степень разрушения ЛКП определяется особенностями метаболизма грибов-разрушителей, обитающих в почвах конкретной эколого-географической зоны, а также видовым составом этих грибов. Поэтому при эксплуатации ЛКП металлоконструкций следует защищать фунгицидами, эффективными для грибов данной зоны. В одно и то же покрытие могут быть введены различные вещества или смесь из двух-трех веществ. При длительной эксплуатации аппарата в определенных условиях возможна адаптация микроорганизмов к эффективным ранее биоцидам. В этом случае их необходимо заменить.

Высоким защитным действием обладает фосфатное покрытие, содержащее соли цинка и железа. Эти соли, взаимодействуя с ингредиентами ЛКП, после его нанесения образуют слой, являющийся барьером для проникновения агрессивной среды (например, метаболитов грибов или влаги) к поверхности подложки, предотвращая коррозию металла. Целесообразно применять комбинированные покрытия, в со-

став которых входит ЛКП с биоцидным грунтом, нанесенным на фосфатное покрытие. Существенным недостатком вводимых в ЛКП биоцидов является сравнительно короткий срок действия и загрязнение биосферы из-за низкой молекулярной массы этих веществ. Некоторые из них (ртутные, мышьяковистые, свинцовые) могут накапливаться и создавать опасность для растительного и животного мира [52].

Решение этой проблемы возможно применением ЛКП, содержащих полимерные биоциды, в которых активное токсическое начало представлено функциональными группами, химически связанными с основными макромолекулярными цепями. В присутствии влаги и ферментов, выделяемых микроорганизмами, функциональные группировки расщепляются и образуют токсичные для микроорганизмов соединения.

Полимерные материалы в значительной степени подвержены воздействию микроорганизмов. Эффект биоповреждения полимеров определяется многими факторами, в числе которых – строение макромолекул. На биостойкость полимера влияет также метод его получения. Если суспензионные смолы, применяемые для получения ПХА-пластиков, обладают некоторой грибостойкостью, то эмульсионные смолы фунгицидны. Однако при попадании в них низкомолекулярных примесей или внедрении разветвленных структур биостойкость снижается. Фторопласты имеют высокую биостойкость.

Методы защиты полимерных материалов от биоповреждений аналогичны используемым при защите ЛКП.

Для защиты полимеров с органическими наполнителями возможно применение производных бензола, например пентахлорфенолята натрия. Наибольший эффект достигается при введении биоцида в нестойкий компонент, а не в связующее. Высокой биостойкостью обладают поливинилспиртовое волокно с ионами серебра и фурагин, а также фторолоновая ткань ФЛТ-42.

Эластомеры (каучук и резины) также повреждаются микроорганизмами, при этом ускоряются процессы старения резины, в особенности смесей, вулканизированных серой, альтаксом, каптаксом и из

силиконовых каучуков. Поэтому в сырые резины вводят биоциды, например нитро- и полихлорфенолы, соли декарбаминовой кислоты, ртутьорганические соединения, производные нафталина, гуанидина и др. Многие из этих веществ дефицитны, токсичны, малоэффективны и стимулируют коррозионные процессы. Наиболее устойчивы к грибам фторкаучуки и резины, содержащие не менее 1,5% тиурама.

В настоящее время известно небольшое количество веществ, которые могут быть использованы для защиты резин от биоповреждений микроорганизмами.

Трилан хорошо распределяется в резиновых смесях, не вызывает изменения внешнего вида и механических свойств резины, снижает степень биоповреждаемости по ГОСТ 9.049-75. Он уменьшает скорость вулканизации и сопротивление резин старению. Хорошо сочетается трилан с добавками серы, сульфинамидов и дитиоморфолинов, вводимых в изопреновые каучуки.

Биостойкость стекол также зависит от химического состава. Силикатные стекла характеризуются достаточно высокой биостойкостью, потери их массы в культуральных жидкостях микрогрибов составляют 0,02-0,06%. Фосфатные стекла обладают меньшей стойкостью, потери массы – от 0,4% до полной деструкции. Биостойкость снижается в зависимости от входящего в их состав оксида в ряду «оксид магния – оксид кальция – оксид бария – оксид стронция – оксид цинка». Цинксодержащие стекла не рекомендуется использовать в изделиях, предназначенных для эксплуатации в зонах теплого влажного климата. Введение в состав стекол оксидов лития, свинца, олова и молибдена повышает их биостойкость. Аналогичный эффект достигается введением оксидов редкоземельных металлов (эрбия, иттербия, гольмия, европия, самария). Количество введенных оксидов должно быть более 1,0%.

Древесина интенсивно разрушается микроорганизмами. Особо большой вред строительным конструкциям (зданиям, сооружениям) наносят домовые грибы. Они разрушают деревянные полы, перегородки, элементы конструкций кровли и подвальных помещений. Био-

повреждения стимулируются недостаточным просушиванием древесины, увлажнением ее из-за неполадок водопроводной сети, покрытием полов линолеумом без соблюдения требований вентиляции. Наиболее часто в биоповреждениях древесины участвуют белый гриб, пластинчатый или шахтный гриб, реже пленчатый домовый гриб, розовый трутовик, фибулапория Вайлапта.

Для защиты древесины от пленчатого домового гриба *Coniophora puteana* и гриба мягкой гнили *Chaetomium globosum* рекомендована обработка химическими реагентами, действующими веществами которых являются полиядерные нафтолы, полученные окислительной конденсацией α - и β -нафтолов под действием хлорида железа.

Производные дихлормалеиновой кислоты и дихлормалеимиды применяют для защиты древесины, бумаги, упаковочных материалов, текстиля, кожи, лекарственного сырья от повреждений микроорганизмами.

Защита металлов от биокоррозии в основном сводится к приемам предотвращения, ограничения развития или уничтожения микроорганизмов. Это достигается:

а) повышением общей коррозионной стойкости металлов и покрытий;

б) применением ЛКП и полимерных материалов, обладающих биоцидными свойствами или включающих биоциды;

в) нанесением на поверхность конструкций машин или аппарата смесей, включающих гидрофобизирующие, ингибирующие вещества и биоциды;

г) поддержанием определенных условий эксплуатации (относительная влажность воздуха не более 80 %, температура не выше 20 °С, воздухообмен, очистка воздуха и поверхностей конструкций от механических загрязнений);

д) вводом в водные среды эффективных добавок бактерицидов;

е) применением катодной защиты для подземных сооружений, протекторной защиты для гидросооружений и плавсредств;

ж) применением рецептур для консервации, содержащих ингибиторы коррозии, в том числе летучие.

Коррозионная стойкость металлов и покрытий может быть повышена:

- применением металлов и покрытий, устойчивых к атмосферной коррозии;
- металлических покрытий, которые являются ядами для микроорганизмов (цинк, свинец) или продукты окисления которых являются биоцидами (оксиды меди и др.);
- снижением шероховатости и очисткой поверхности металлов от загрязнений всех видов;
- использованием в растворах, предназначенных для нанесения металлических и конверсионных покрытий, биоцидных веществ (борная кислота и ее соли, полиамины и полиимины, оксихинолин и его производные и т. п.);
- удалением из растворов веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности и в порах покрытия и служить питательной средой для микроорганизмов (декстрин, крахмал, столярный клей, сахара, аминокислоты, цианиды и т. п.).

Для ингибирования бактериальной коррозии, стимулируемой накопительными культурами СВБ, и подавления жизнедеятельности последних разработаны методы защиты с применением ингибиторов-бактерицидов из классов нитропарафинов, селенсодержащих би- и тетрациклических органических соединений, вводимых в интервале концентраций от 0,1 до 0,2 г/л. При этом практически полностью предотвращается образование сероводорода.

Эффективную защиту водоохлаждающих систем от биоповреждений микробными ассоциациями обеспечивает смешанный цинк-хромат-фосфатный ингибитор коррозии.

В нейтральных водных сферах в качестве ингибиторов коррозии применяют фосфонаты и бороглюконаты. Фосфонаты – фосфорорганические соединения, включающие органический радикал и функциональную группу «фосфатанион». Они образуют комплексы с ионами поливалентных металлов, оказывают пептизирующее действие на осадки, стабилизируют соли железа, магния и кальция, образуют за-

щитную пленку на металлах. Основное преимущество фосфонатов перед фосфатами – меньшая склонность к гидролизу и более стабильное пассивирование поверхностей металлов и ингибирование процесса коррозии. Фосфонаты рекомендуется использовать с солями цинка.

Эффективно применение нового класса соединений – борглюконатов. Их основным преимуществом является отсутствие токсичности для человека и теплокровных. Ингибирующий эффект сравним с хроматами. В отношении микроорганизмов они проявляют биостатические свойства, поэтому перспективны в качестве добавок в замкнутые гидросистемы и в различные электролиты (цинкования, фосфатирования и т. п.) для повышения защитных свойств осаждаемых из них металлических и конверсионных покрытий.

Конверсионные покрытия могут быть дополнительно защищены ЛКП и гидрофобными пленками из кремнийорганических веществ.

Гидрофобизирование пористых покрытий (металлических, фосфатных, оксидных) осуществляют пропиткой раствором на основе бензина. Для меди, медных сплавов и покрытий сочетание предварительной обработки поверхностей изделий в патирующих растворах с последующей пропиткой приведенным гидрофобизирующим составом обеспечивает коррозионную защиту в течение многих лет.

Защита металлической арматуры заглубленных в почву бетонных сооружений осуществляется введением в строительный материал или нанесением на поверхность конструкций силиконов, щелочных, щелочноземельных и цинковых солей кремнефтористоводородной кислоты, оксихинолина, солей и оксидов меди.

Катодная защита считается одним из наиболее эффективных методов предотвращения почвенной коррозии.

Катодная защита ингибирует рост микроорганизмов. Это может быть объяснено следующими причинами. Ионы водорода поступают к катоду в большем количестве, чем могут быть использованы микроорганизмами. Молекулярный водород образует защитную пленку, и на поверхности металла появляется избыток гидроксильных ионов (анодная зона), вследствие чего идет процесс подщелачивания (pH увеличивается до 9-10) и создаются среды, подавляющие развитие бактерий и грибов.

Глава 4

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Машины, аппараты и металлоконструкции в зависимости от своего назначения работают в различных промышленных средах.

Характер технологической среды оказывает значительное влияние на закономерности коррозионных процессов и требует принятия различных решений для осуществления основной инженерной задачи по защите металлов от коррозии.

4.1. Атмосферная коррозия металлов

Атмосферная коррозия – это коррозия сооружений и оборудования, эксплуатирующихся в нормальной земной атмосфере.

Скорость коррозии и вид коррозионного разрушения зависят от природы металла, влажности, загрязненности атмосферы (ГОСТ 16350-80). В среднем скорость коррозии металлов в атмосфере ниже, чем в почве и морской воде.

Основным фактором, определяющим механизм и скорость атмосферной коррозии, является степень увлажненности корродирующей поверхности материалов оборудования. По степени увлажненности поверхности металлов и сплавов коррозию принято разделять на следующие виды:

- мокрую атмосферную коррозию – при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги толщиной от 0,1 мкм до 0,1 мм. Этот тип коррозии наблюдается в атмосфере со 100%-ной влажностью и при наличии капельной конденсации влаги, в условиях дождя;
- влажную атмосферную коррозию, когда на поверхности металла образуется тончайшая, невидимая пленка влаги. Такая пленка толщиной от 10 нм до 0,1 мкм возникает в результате капиллярной, адсорбционной конденсации влаги при относительной влажности воздуха около 100%;

– сухую атмосферную коррозию – коррозию при полном отсутствии влаги на поверхности металла. В этом случае толщина пленки обычно не превышает 10 нм.

По механизму своего воздействия мокрая и влажная коррозия относятся к электрохимической коррозии, а сухая – к химической коррозии.

Мокрая атмосферная коррозия металлов по своему механизму приближается к электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит. Видимая пленка влаги на поверхности металла возникает при мокрой коррозии в результате непосредственного попадания электролита на поверхность металла (дождь, обливание водой и т. п.). Еще одной причиной возникновения видимых пленок может быть капельная конденсация влаги, которая происходит при относительной влажности воздуха около 100%. Пленка влаги при влажной атмосферной коррозии также возникает при относительной влажности воздуха около 100%. Причинами появления пленки могут быть такие процессы, как капиллярная конденсация влаги, связанная с зависимостью давления паров, насыщающих пространство, от формы поверхности и степени кривизны мениска жидкости, над которым устанавливается такое давление. Равновесное давление пара будет максимальным над выпуклым мениском и минимальным – над вогнутым, причем зависимость равновесного давления в этом случае описывается уравнением Томсона:

$$P_1 = P_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_n}{RT r}\right),$$

где P_1 и P_0 – давление насыщенного пара над вогнутым и плоским мениском соответственно;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

V_n – молярный объем жидкости;

R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 r – радиус кривизны вогнутого мениска.

С уменьшением радиуса кривизны вогнутого мениска уменьшается давление насыщенного водяного пара над этим мениском. Таким образом, наличие капилляров со смачиваемыми стенками приводит к конденсации водяного пара, не насыщенного по отношению к плоскому мениску жидкости.

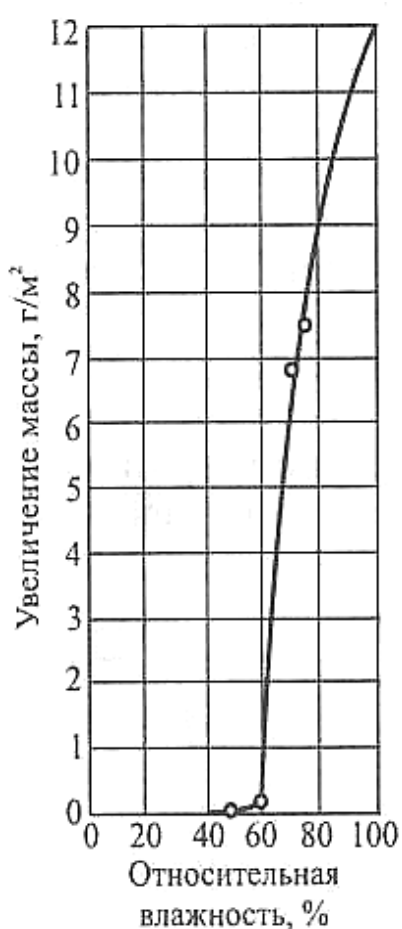


Рис. 4.1. Коррозия железа в воздухе, содержащем 0,01% (об.) SO_2 , выдержка 55 дней

Основным стимулирующим фактором атмосферной коррозии является вода (рис. 4.1). При относительной влажности воздуха, не превышающей 60%, следы влаги на поверхности металла отсутствуют. В этом случае коррозия протекает по химическому механизму.

Образующиеся на поверхности оксидные пленки обладают защитными свойствами и тормозят развитие коррозионных разрушений.

При относительной влажности воздуха, равной 60-70%, начинается конденсация влаги, и на поверхности металла появляется адсорбционная пленка воды. Относительная влажность, при которой начинается конденсация влаги на поверхности металла, называется критической влажностью. Она зависит от состояния металла и от степени загрязнения воздуха.

При относительной влажности, близкой к 100%, или при непосредственном увлажнении металла (дождь, туман) на поверхности происходит образование видимых фазовых слоев воды.

Указанные три типа состояний значительно отличаются по механизму протекания процесса коррозии.

В области сухой коррозии реализуется химический механизм процесса, и скорость разрушения металлов невелика. Рост оксидной пленки происходит в первые секунды и минуты. После двух-трех часов дальнейшее утолщение пленки прекращается. Предельная толщина пленок составляет на железе 30-40Å, а на нержавеющей сталях – 10-20Å.

При образовании адсорбционного слоя влаги (толщиной порядка нескольких молекулярных слоев) на поверхности металла появляется электролит. В этих условиях реализуется электрохимический механизм, и скорость коррозии значительно возрастает. Пленка влаги имеет небольшую толщину, кислород проникает через нее беспрепятственно, и катодный процесс не затруднен. Анодный процесс осложняется тем, что продукты коррозии экранируют поверхность металла. Так как пленка влаги очень тонкая, то весьма существенны омические потери, но в целом процесс контролируется анодным торможением (рис. 4.2, а) [1].

При образовании фазовых пленок в области мокрой коррозии затрудняется доставка кислорода и наблюдается катодное торможение процесса (рис. 4.2, б).

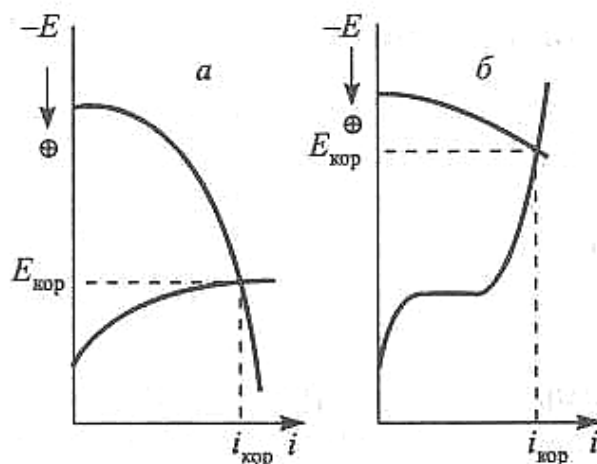


Рис. 4.2. Коррозионные диаграммы:

а – влажная коррозия ($\Delta E_a > \Delta E_k$); *б* – мокрая коррозия ($\Delta E_k > \Delta E_a$)

Железо и сталь в обычных условиях подвергаются общей равномерной коррозии. Характер протекания атмосферной коррозии существенно зависит от конструктивных особенностей изделия. Наличие узких щелей и зазоров, в которых возможны капиллярная конденсация и застой влаги, усугубляют атмосферную коррозию и могут привести к образованию коррозионных язв (рис. 4.3) [1, 4, 24].

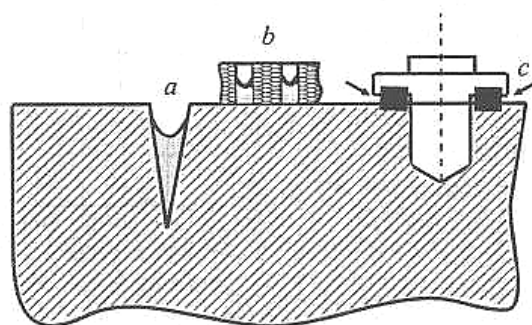


Рис. 4.3. Влияние конструктивных особенностей изделий на центры капиллярной конденсации влаги и усиление атмосферной коррозии:

а – щель или зазор в деталях конструкции; *б* – поры в защитном покрытии или в оксидной пленке; *с* – неплотности

Загрязнение атмосферы газами, пылью резко ускоряет коррозию. Это явление наблюдают в промышленных центрах, особенно в присутствии в воздухе SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , HCl .

Обнаружено резко выраженное стимулирующее влияние низких концентраций SO_2 на скорость коррозии. Так, присутствие в атмосфере SO_2 в концентрациях 15-35 мкг/м³ увеличивает скорость коррозии в десятки и сотни раз. В это же время высокие концентрации SO_2 увеличивают скорость коррозионных разрушений только в 5-7 раз.

Для защиты от атмосферной коррозии используют различные органические, неорганические и металлические покрытия. Эффективно легирование стали небольшими количествами меди, никеля, фосфора и хрома [1].

4.2. Почвенная коррозия металлов

Различные трубопроводы, силовые кабели, кабели связи, опоры, емкости и другие металлические конструкции эксплуатируются в подземных условиях. В США, например, затраты на текущий ремонт и замену вышедших из строя труб составляют несколько сот миллионов долларов в год [1].

Почва и грунт представляют собой сложную природную среду, особенности которой надо учитывать при рассмотрении протекающих в ней процессов коррозии.

Вода в грунте присутствует в виде связанной, капиллярной и гравитационной. Связанная вода, входящая в состав гидратированных химических соединений, не оказывает влияния на коррозию.

Высота подъема капиллярной влаги зависит от эффективного радиуса пор грунта. Уровень грунтовых вод и пористость грунта определяют влажность, которая влияет на скорость коррозии.

Гравитационная влага перемещается по грунту под действием силы тяжести и также влияет на режим влажности почвы. Разные почвы по-разному удерживают влагу. Тяжелые, глинистые почвы удерживают влагу длительное время, песчаные почвы более проницаемы.

С увеличением влажности почвы ее коррозионная активность повышается до тех пор, пока не достигнет некоторого критического

уровня. В дальнейшем с увеличением влажности ее активность падает. Это связывают с уменьшением доступа кислорода, необходимого для осуществления катодной реакции (рис. 4.4) [1].

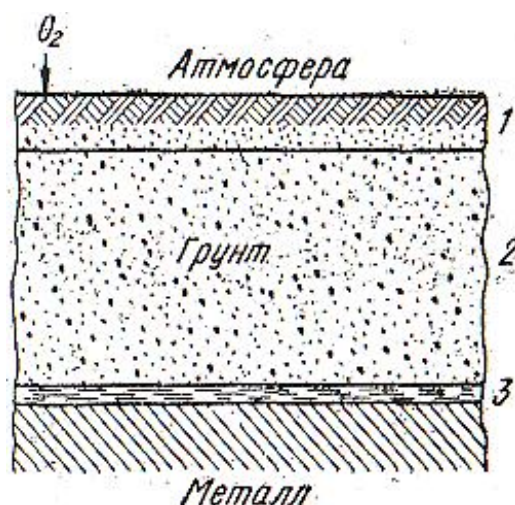


Рис. 4.4. Схема механизма транспорта кислорода в порах грунта к поверхности корродирующего металла:

- 1 – зона конвекционного переноса кислорода в порах грунта;
- 2 – зона диффузионного переноса кислорода в порах грунта;
- 3 – зона диффузионного переноса кислорода в сплошной жидкостной пленке

Для каждого вида почвы существует свое значение критической влажности, при котором коррозионные потери достигают максимума. Для глинистых почв это значение лежит между 12 и 25%, для песчаных – между 10 и 20%.

При малой увлажненности почвы велики омические потери, что затрудняет протекание электрохимических процессов. Значение pH для большинства почв находится в границах $pH=6,0-7,5$. Однако встречаются также щелочные суглинки и солончаки, имеющие значение $pH=7,5-9,5$, и кислые, гумусовые и болотные почвы с $pH=3,0-6,0$. Такие почвы отличаются высокой агрессивностью.

Минерализация почвы может меняться в широких пределах от 10 до 300 мг/л, что тоже влияет на скорость коррозии [24].

Минералогический и гранулометрический состав грунтов, так же как и влажность, влияет на омическое сопротивление. Так, в сухом песчано-глинистом грунте удельное сопротивление почвы составляет

2400 Ом·м, а во влажном песчано-глинистом грунте – 9 Ом·м. Этот показатель также влияет на агрессивность почвы (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Зависимость коррозионной агрессивности грунта
от удельного сопротивления почвы**

| | | | | | |
|---------------------------------|------------------|---------|------------|---------|--------|
| Удельное сопротивление, ом·м | <5 | 5–10 | 10–20 | 20–100 | >100 |
| Агрессивность грунта | Особо высокая | Высокая | Повышенная | Средняя | Низкая |

Большое значение имеет воздухопроницаемость почв. Затруднение доступа кислорода снижает скорость коррозии. По этой причине песчаные почвы часто более агрессивны, чем глинистые. Если трубопровод пролегает последовательно в глинистых и песчаных почвах, т.е. в условиях неравномерной аэрации, то возникают макрогальванические коррозионные зоны: на глинистом участке – анодная, а на песчаном – катодная (рис. 4.5) [1, 5].



Рис. 4.5. Схема коррозии подземного трубопровода
в условиях различной аэрации почв

Разрушение металла протекает на тех участках, к которым затруднен доступ кислорода. Анодные и катодные участки могут быть

значительно удалены друг от друга. Расстояние между ними может составлять несколько сотен метров.

В большинстве почв процесс коррозии протекает с катодным торможением из-за трудности транспорта кислорода (рис. 4.6, а) [1]. В рыхлых, хорошо аэрируемых почвах наблюдается анодное торможение (рис. 4.6, б). При возникновении коррозионных пар, в которых анодные и катодные участки значительно удалены друг от друга, процесс характеризуется омическим торможением (рис. 4.6, в).

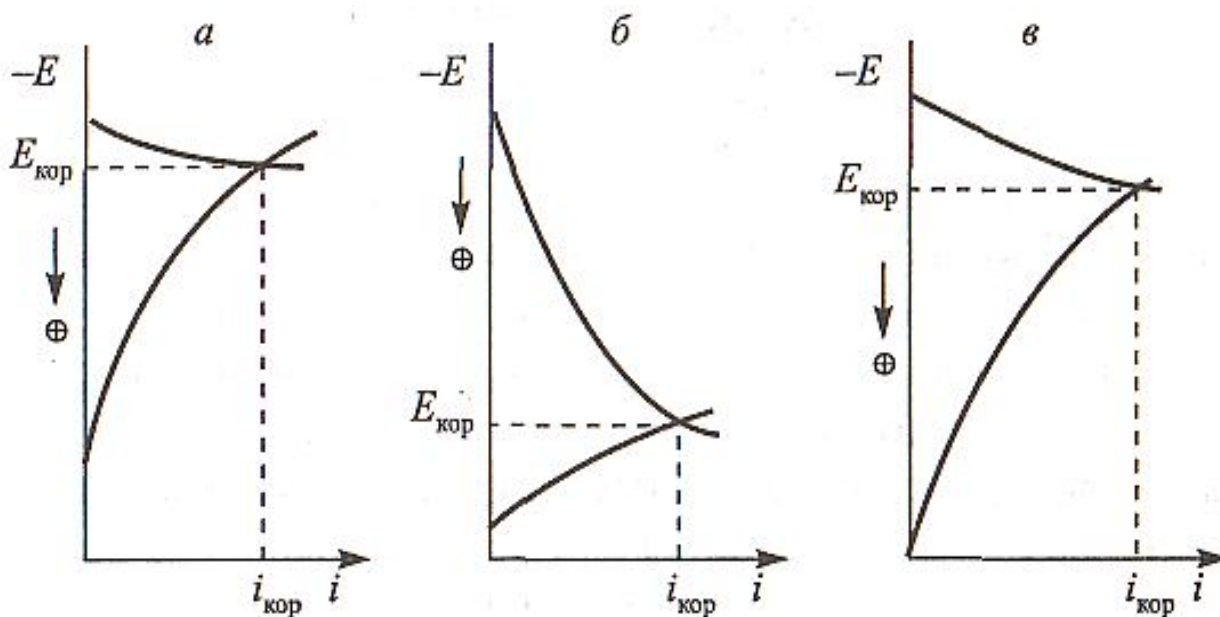


Рис. 4.6. Случаи контроля коррозионного процесса для различных условий почвенной коррозии:

- а – коррозия в большинстве почв с превалирующим катодным контролем;
- б – коррозия в рыхлых, сухих почвах (анодный контроль);
- в – коррозия при большой протяженности (превалирующий омический контроль)

Подземную коррозию принято подразделять на *грунтовую*, обусловленную электрохимическим взаимодействием подземных металлических сооружений с коррозионно-активным грунтом, и *электрокоррозию*, которая во много раз более опасна, чем грунтовая коррозия, поскольку связана с наличием подземных металлических сооружений в зоне действия блуждающих токов, что приводит к дополнительному усилению разрушения этих конструкций.

Для грунтовой коррозии металлов характерен преимущественно язвенный характер разрушения. Скорость коррозии металлов в грунте зависит от состава грунта, его влагоемкости, воздухопроницаемости. Основным фактором, определяющим скорость коррозии, является наличие влаги, которая делает грунт электролитом и вызывает электрохимическую коррозию находящихся в нем металлических конструкций. Увеличение влажности грунта облегчает протекание анодного процесса, уменьшает электросопротивление грунта, но затрудняет протекание катодного процесса при значительном насыщении водой пор грунта, уменьшая скорость диффузии кислорода. Поэтому зависимость скорости коррозии металлов от влажности грунта имеет вид кривой с экстремумом (рис. 4.7).

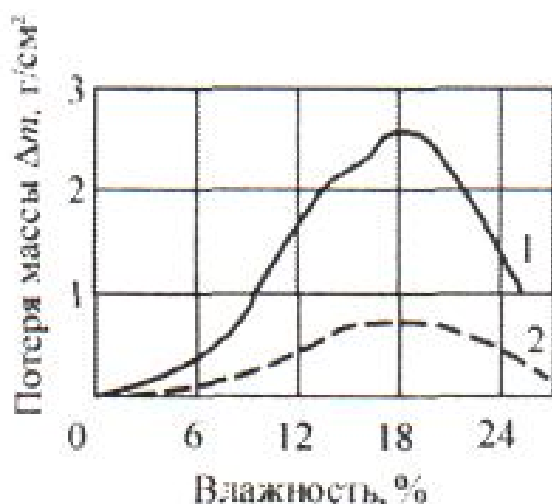


Рис. 4.7. Влияние влажности на скорость коррозии стали:
1 – в песке; 2 – в глине

Помимо равномерной коррозии подземные металлические сооружения подвержены питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию (КР). Питтинг возникает чаще всего на нижней части трубопроводов, где имеется постоянный контакт с грунтом. Разновидность питтинговой коррозии можно наблюдать в так называемой ручейковой (канавочной) коррозии, основные стадии развития этого процесса представлены на рис. 4.8 [24]. Первоначально в результате

коррозионного процесса на внутренней поверхности трубопровода образуется осадок из оксидов и солей железа. Часть осадка уносится потоком жидкости, и поверхность трубы обнажается. Образуется гальваническая пара, происходит разрушение поверхности трубы и появляются трещины. Коррозионное растрескивание обнаруживают в катодно-поляризованных трубопроводах в местах нарушения защитных покрытий.

Для защиты изделий от подземной коррозии используют электрохимические методы, а также нанесение изолирующих (битумных, полимерных) многослойных покрытий [24].

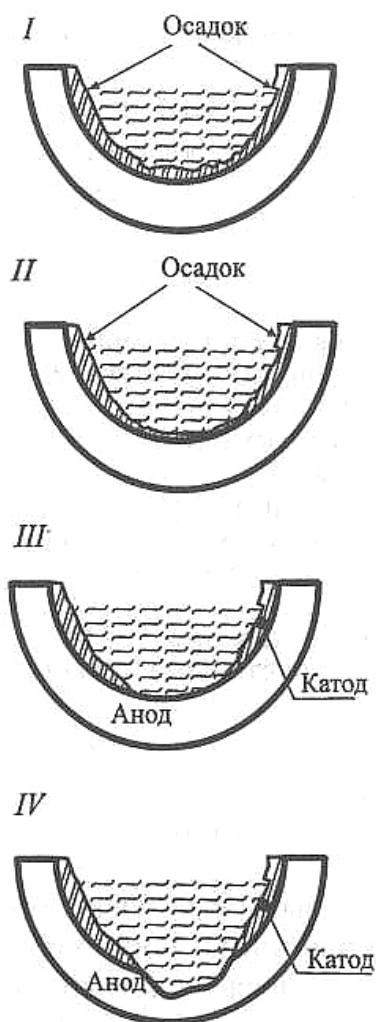


Рис. 4.8. Основные стадии канавочной коррозии:
 I – формирование осадка; II – эрозионный износ осадка в области
 нижней образующей трубы; III – образование гальванопары;
 IV – разрушение металла, образование трещины

Подземная коррозия может интенсифицироваться микроорганизмами. В почве обитают два вида микроорганизмов: аэробные, жизнедеятельность которых протекает только при наличии кислорода, и анаэробные, развивающиеся при отсутствии кислорода. Коррозия металлов, вызванная или усиленная воздействием микроорганизмов, носит название биологической, или биохимической [1].

Аэробные бактерии могут быть двух видов: одни окисляют серу, другие осаждают железо. Первый вид бактерий лучше всего развивается в кислой среде ($pH = 3 \div 6$). Они окисляют серу до серной кислоты. При этом на отдельных участках концентрация серной кислоты может достигать до 10%. Такое подкисление среды вызывает резкое увеличение скорости коррозии.

Таблица 4.2

Влияние изменений условий на скорость и стадии коррозии металлов

| Характер изменения условий грунтовой коррозии | Анодный процесс | Катодный процесс | Протекание тока | Общая скорость коррозии |
|---|-----------------|----------------------------|-----------------|-------------------------|
| Увеличение влажности | Облегчается | Затрудняется | Облегчается | Проходит через максимум |
| Увеличение воздухопроницаемости | Затрудняется | Облегчается | Затрудняется | Проходит через максимум |
| Увеличение засоленности | Облегчается | Незначительно затрудняется | Облегчается | Увеличивается |
| Увеличение температуры | Облегчается | Облегчается | Облегчается | Увеличивается |
| Повышение кислотности | Облегчается | Облегчается | Облегчается | Увеличивается |
| Повышение содержания H_2S | Облегчается | Облегчается | Облегчается | Увеличивается |
| Жизнедеятельность бактерий, восстанавливающих SO_4^{2-} | Облегчается | Облегчается | Мало изменяется | Увеличивается |
| Жизнедеятельность бактерий окисляющих H_2S | Облегчается | Облегчается | Облегчается | Увеличивается |

Аэробные бактерии, перерабатывающие железо, развиваются в интервале $pH = 4 \div 10$. Сущность их деятельности заключается в том,

что они поглощают железо в ионном состоянии, а выделяют его в виде нерастворимых соединений. Неравномерное отложение этих соединений приводит к увеличению гетерогенности поверхности, что усиливает коррозию [13, 24].

Анаэробные бактерии в основном восстанавливают серу из сульфатов, находящихся в почве. Этот тип бактерий развивается при $pH = 5 \div 8$. В результате их жизнедеятельности ионы SO_4^{2-} восстанавливаются до S^{2-} с выделением O_2 . Последний начинает принимать активное участие в катодном процессе. Присутствие в коррозионной среде сульфидов и сероводорода приводит к образованию на поверхности изделия рыхлого слоя сульфида железа. Коррозия имеет питтинговый характер [1].

В табл. 4.2 представлены сводные данные о влиянии различных факторов на скорость грунтовой коррозии.

4.3. Морская коррозия металлов

Морская вода является хорошо аэрированным (8,0 мг/л O_2) нейтральным ($pH=7,2 \div 8,6$) электролитом с высокой электропроводностью (2,5÷3,0 сим/м) и депассивирующей способностью благодаря большому содержанию в ней хлоридов [24].

Морская коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму преимущественно с кислородной деполяризацией. При коррозии в морской воде имеет место смешанный диффузионно-кинетический катодный контроль (рис. 4.9), который в зависимости от условий может переходить в преимущественно диффузионный (неподвижная морская вода, наличие на металле большого количества вторичных продуктов коррозии) или преимущественно кинетический (при быстром движении морской воды). Катодный процесс коррозии при этом проходит на поверхности металла с защитной оксидной пленкой, в то время как анодный процесс протекает в порах, трещинах и других дефектах этой пленки.

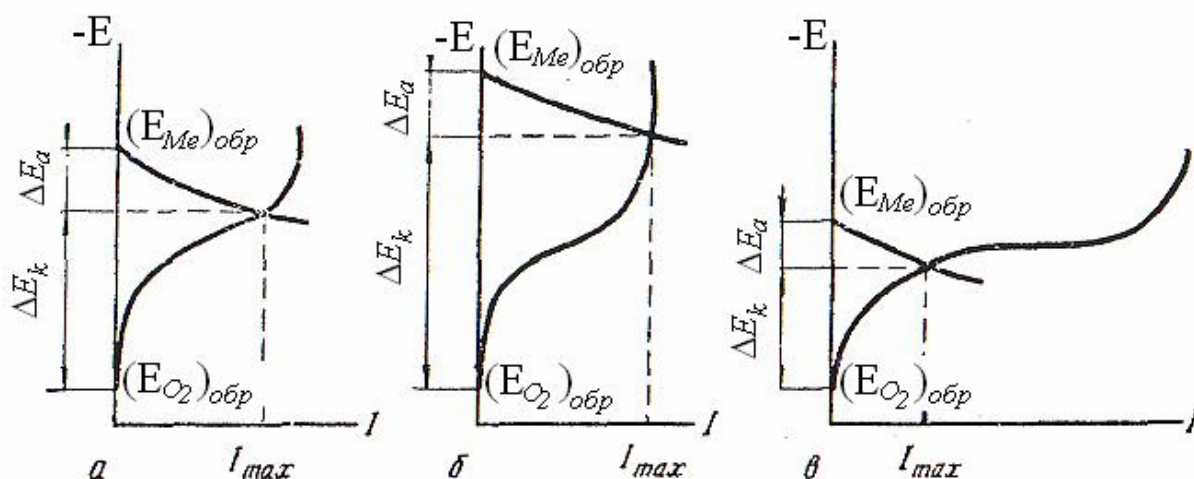


Рис. 4.9. Поляризационные коррозионные диаграммы для основных случаев контроля коррозии металлов в морской воде:

- а – катодный диффузионно-кинетический контроль;
- б – катодный контроль при основной роли диффузии кислорода;
- в – катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода

Особенностями морской коррозии металлов являются [24]:

- 1) большая агрессивность морской воды и морской атмосферы;
- 2) наличие дополнительного влияния механического фактора (эрозии и кавитации);
- 3) сильное проявление контактной коррозии металлов;
- 4) значительное влияние биологического фактора.

Повышенное содержание кислорода в поверхностных слоях воды вызывает усиленную коррозию в области ватерлинии, на участках гидросооружений, находящихся близко к поверхности или периодически омываемых водой (рис. 4.10) [24].

На погруженных в воду конструкциях закрепляются или развиваются многие растительные и животные организмы. Это явление называется обрастанием. Микроорганизмы ускоряют разрушение противокоррозионных покрытий. Появляются локальные очаги оголенной металлической поверхности, которые провоцируют интенсивное разрушение металла.

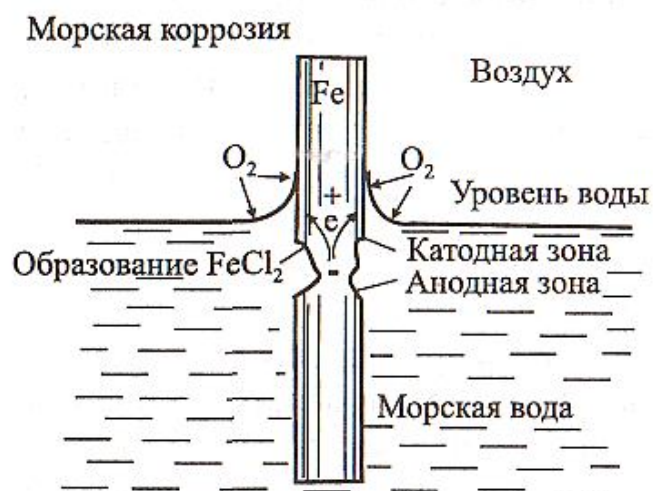


Рис. 4.10. Схема коррозии железа, погруженного в морскую воду

Основным видом защиты от морской коррозии являются удаление прокатной окалины со стального листа (рис. 4.11), противокоррозионные и противообрастающие лакокрасочные и металлизационные покрытия и электрохимическая защита [1].

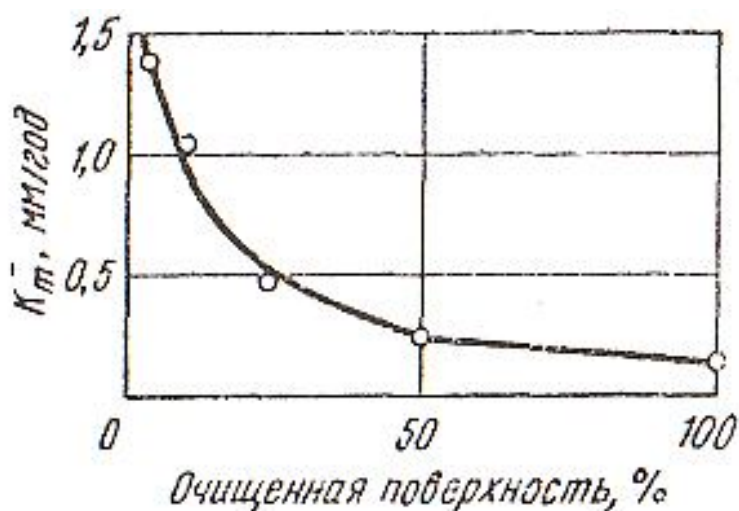


Рис. 4.11. Влияние степени удаления прокатной окалины на коррозию стального листа в морской воде

Среди лакокрасочных покрытий наиболее эффективны толсто-слойные покрытия на эпоксидной основе с ограниченным содержанием растворителя или без растворителя.

В защитные композиции добавляют вещества (биоциды), обладающие противообрастающим действием.

4.4 Локальные виды коррозии

Такие коррозионные процессы протекают на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла и развиваются с высокой скоростью. Повышенная опасность локальных коррозионных процессов связана с тем, что из-за малых размеров пораженных ими площадей поверхности и высокой скорости растворения металла существование очага коррозии обнаруживается только в момент выхода оборудования из строя [1, 24].

К основным видам локальной коррозии относятся питтинговая, язвенная, щелевая, межкристаллитная коррозия, селективное вытравливание и контактная коррозия.

Питтинговая коррозия (ПК) является одним из наиболее опасных видов локальной коррозии. Ей подвержены многие пассивирующиеся металлы и сплавы.

Язвенная коррозия по характеру своего развития очень напоминает питтинговую, однако локализация коррозионного процесса при этом менее острая, и очаги язвенной коррозии имеют гораздо больший диаметр, чем питтинговой. Диаметр язв, как правило, существенно больше их глубины. Язвенная коррозия протекает как на пассивных, так и на активно растворяющихся металлах. Повышенной склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низколегированные стали.

Щелевая коррозия проявляется в условиях, когда из-за близости расположения двух поверхностей (в местах застоя раствора) возникают узкие зазоры или щели. При этом не имеет большого значения, что явилось причиной образования щели – особенности металлической конструкции или свойства структуры металла. Щелевой коррозии подвержены многие металлы и металлические изделия.

Межкристаллитная коррозия (МКК) возникает в поликристаллических материалах, преимущественно сплавах железа, алюминия и меди, протекает на границах зерен и является следствием различия химического состава тела зерна и его зернограницных областей.

Контактная коррозия развивается при возникновении контакта между двумя или более разнородными металлами.

Отличительной особенностью процессов локальной коррозии является поражение малых участков поверхности металлических конструкций, скорость растворения металла в которых существенно превышает скорость растворения основной доли поверхности [1].

В процессе развития локальных коррозионных процессов часто происходит переход одного вида коррозии в другой. Так, например, начальной стадией развития язвенной, межкристаллитной и щелевой коррозии, а также ряда коррозионно-механических повреждений при коррозионно-усталостных процессах или при статической коррозии под напряжением часто является питтинговая коррозия. Коррозия, подобная питтинговой, развивается в местах несплошности и отслоения покрытий различного типа.

4.4.1. Питтинговая коррозия

К питтинговой коррозии склонно подавляющее большинство металлов (*Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ti, Al, Mg, Ta, Cu, Zn* и др.) и конструкционных материалов на их основе. Питтинговая коррозия возникает в морской воде, растворах солей, в охлаждающих системах холодильных машин, в системах оборотного водоснабжения химических предприятий. Термин «питтинг» применяют для описания как точечной коррозии, так и специфических коррозионных поражений (рис. 4.12) [1, 24].

В зависимости от температуры, кислотности, химического состава раствора форма питтингов может быть различной: полусферической, цилиндрической, полиэдрической, открытой, закрытой и т.д.

Крупные питтинги возникают в результате слияния множества более мелких кристаллографических (см. рис. 4.12).

Различают два основных типа питтингов:

1) питтинги, вызываемые работой элементов дифференциальной аэрации (подобной щелевой коррозии), которому подвержены многие металлы;

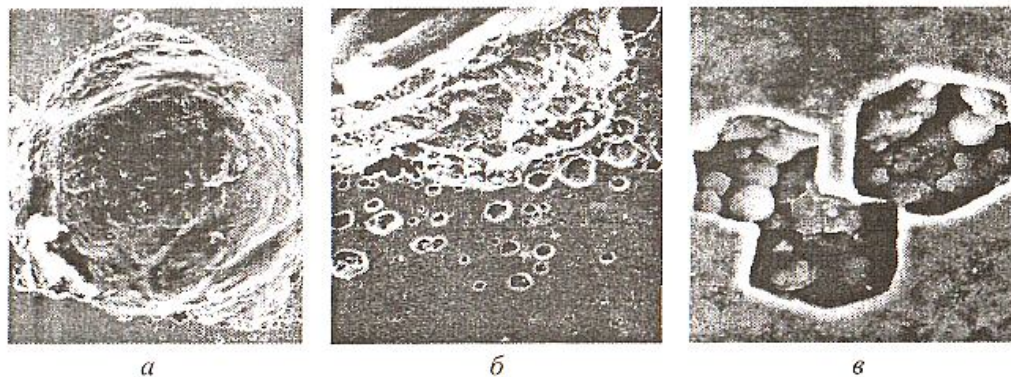


Рис. 4.12. Крупный питтинг на поверхности нержавеющей стали 03X18H11:
а – x300; б – x1000; в – x8000

2) питтинги, образуемые из-за поражения пассивированных или покрытых оксидами высокого сопротивления металлов, при котором любые повреждения пленок в незащищенном состоянии становятся местами интенсивного разъедания.

Точечные повреждения (питтинги) зарождаются в дефектах (не сплошностях) оксидной пленки в тех местах конструкций, где имеются различные переходы, выступы и т. п., и при наиболее подходящих для этого локальных условиях внешней агрессивной среды. Такими местами конструкций могут быть выступающие болты и головки заклепок, а также направляющие и острые ребра. Кроме того, питтинг может вызываться внешними элементами, оседающими на конструкцию, например, когда какие-либо вещества оседают на ее поверхность. На возникновение питтингов также оказывает влияние структура металлической поверхности, даже защищенной оксидной пленкой. Так, они могут возникать в местах выхода на поверхность гетерогенных составляющих сплава, в границах его фаз и зерен. Твердые неметаллические включения, возникающие в сталях и спла-

вах при выплавке, литье и термической обработке, также могут оказаться местами зарождения питтингов.

Питтинг часто затягивается мембраной из продуктов коррозии, и если часть этих продуктов отпадает от вертикально расположенной поверхности корродирующего материала, то это может способствовать интенсификации коррозионного процесса.

Существуют три стадии образования питтингов.

1. Питтинг возникает в слабых местах пассивной пленки по достижении определенного потенциала питтингообразования за счет окислителя или анодной поляризации в растворе в присутствии активирующих ионов, которые вытесняют адсорбированный кислород или, взаимодействуя, разрушают оксидную пленку. Местное ослабление пассивности может быть обусловлено неоднородностью структуры металла (неметаллические и интерметаллидные включения, границы фаз и зерен и т. п.), случайными механическими повреждениями защитной пленки или другими причинами.

2. Рост питтинга происходит из-за интенсивного растворения защитной пленки, что приводит к сильному возрастанию скорости анодного процесса (активационный режим роста питтинга), которая со временем падает в связи с расширением поверхности питтинга и возникающими диффузионными ограничениями (диффузионный режим роста питтинга).

3. Возможная репассивация (прекращение роста) значительного числа питтингов в начальный период коррозии, вследствие чего число питтингов во времени поддерживается примерно на одном уровне. Реализация этой стадии коррозии необязательна. Одна из причин репассивации питтингов в преддиффузионном режиме – сдвиг потенциала всей поверхности или самого питтинга в отрицательную сторону (в область пассивности). Растущий питтинг, перешедший в диффузионный режим роста, является стабильным питтингом, неспособным к репассивации. При значительном углублении растущего пит-

тинга возможно некоторое снижение скорости его роста, определяемое диффузионным торможением.

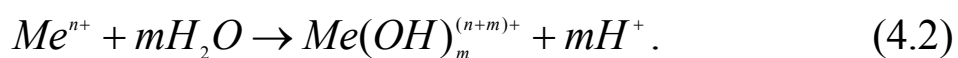
Таким образом, образование питтингов протекает по электрохимическому механизму. Основной причиной возникновения питтингов является дефектность (неоднородность) структуры металла. Для протекания питтинговой коррозии необходимо выполнение следующих условий [24]:

1. Пассивное состояние поверхности металлов (см. рис. 2.15).

2. Наличие дефектов пассивирующей пленки, например, структурной неоднородности, посторонних включений, пор, способствующих развитию питтинга. Такие места на поверхности металла, как ребра, риски, границы лакокрасочных покрытий подвержены питтингообразованию.

3. Одновременное присутствие в растворе активаторов питтинговой коррозии и пассиваторов металла. К числу активаторов в водных средах можно отнести ионы Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-} . Пассиваторами металлов могут быть различные анионы, содержащие кислород, например OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , наиболее универсальным является вода.

Условия растворения металла в полости питтинга существенно отличаются от наблюдаемых на поверхности металла. Внутрипиттинговый раствор обогащен анионом-активатором, имеет пониженную кислотность и обезвожен. Это обеспечивается миграционным подводом анионов-активаторов, затрудненным диффузионным отводом продуктов растворения из полости питтинга и гидролизом солей растворяющихся металлов, протекающим по реакциям [1]:



Термическая обработка и холодная деформация металлов могут оказывать влияние на их склонность к питтинговой коррозии вслед-

ствие изменения дефектности структуры, причем степень и направление влияния могут быть различными и зависят как от свойств самого металла, так и от конкретного типа его обработки. Так, например, слабые деформации могут приводить к росту склонности металлов к питтинговой коррозии вследствие повышения плотности дислокаций, появления линий скольжения и т. п., а сильные деформации, повышающие однородность его структуры, могут, напротив, способствовать увеличению питтингостойкости [1, 24].

Наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов оказывает их химический состав. Введение в железо Cr, Ni , а также Ni и Mo соответственно в сплавы $Fe-17Cr-Ni$ и $Fe-17Cr-14Ni-Mo$ приводит к росту граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для каждого из рассматриваемых элементов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее сильное влияние на питтингостойкость сплава [4].

Склонность нержавеющей сталей к питтинговой коррозии сильно зависит от состава сталей. Если расположить все стали по убыванию склонности к питтинговой коррозии (по числу возникающих питтингов), то получается следующий ряд [24]:

$1X13 > X17 > X18H11B > X18H15M2B > 1X18H10T > X18H12M2T > X28 > X18H12M3T$.

Для различных классов сталей наблюдается следующая закономерность: чем больше склонность сталей к питтинговой коррозии (число питтингов), тем меньше средняя скорость ее проникновения вглубь.

С повышением температуры электролита число питтингов резко возрастает (рис. 4.13), что связывается с увеличением реакционной способности хлор-ионов, т. е. облегчением хемосорбционного взаимодействия ионов хлора с поверхностью стали.

Наиболее стойкими к питтинговой коррозии являются стали, содержащие молибден [24]. Повышает стойкость стали к питтинговой коррозии дополнительное легирование ее кремнием при условии со-

хранения аустенитной структуры за счет введения небольших добавок азота. Из компонентов сталей труднее всех активируется хлорид-ионами хром. Чем выше его содержание, тем труднее сплав подвергается питтинговой коррозии. Поэтому высокохромистые стали должны обнаруживать высокую коррозионную стойкость. Из стандартных сталей для растворов, содержащих хлор-ионы, следует выбирать X18H12M13T, X18H12M2T, X28, а из опытных – молибденистые стали, дополнительно легированные 2% кремния и 0,2% азота, а также хромистые, в которых содержание хрома доведено до 40-50%.

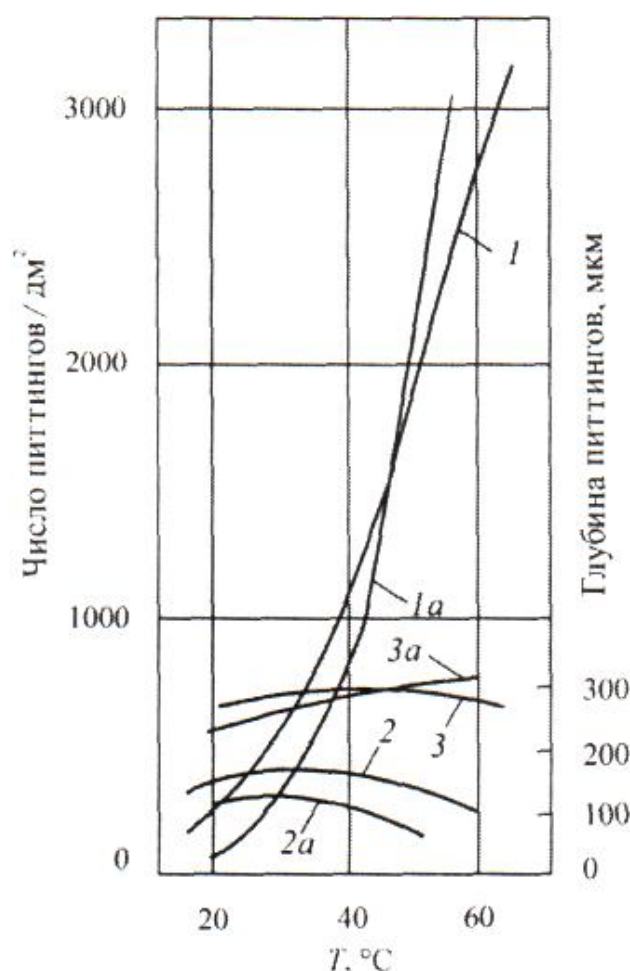


Рис. 4.13. Влияние температуры электролита на число возникающих питтингов и скорость развития коррозии на стали 12X18H10T:

1, 1a – число питтингов; 2, 2a – средняя глубина питтингов;

3, 3a – максимальная глубина питтингов;

1-3 – в электролите 2% $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + 3\%NH_4Cl$,

1a-3a – в электролите, содержащем 11,5 г/л $FeCl_3 \cdot 6H_2O + 28,5 г/л NaCl$

Поскольку однородная структура затрудняет развитие питтинговой коррозии, режим термической обработки должен обеспечить получение чисто аустенитной структуры. Термическая обработка, приводящая к выпадению карбидов и обеднению границ зерен хромом (отпуск при 600 °С для аустенитных сталей), сообщает стали повышенную склонность к питтинговой коррозии, и поэтому такой термообработки следует избегать [24, 25, 33].

Склонность сталей к питтинговой коррозии зависит от наличия в сплаве неметаллических включений, рыхлой структуры и т. п., поэтому сплавам электрошлакового переплава должно быть отдано предпочтение перед обычными.

Более тщательная отделка поверхности, в частности полировка и пассивирование нержавеющей сталей в азотной кислоте, повышает стойкость сталей к питтинговой коррозии.

Благодаря тому, что существует критический потенциал, ниже которого питтинговая коррозия не возникает, оказывается возможным осуществить электрохимическую защиту [13]. Надежность электрохимической защиты повышается в случае присутствия в растворе некоторых ингибиторов.

4.4.2. Язвенная коррозия

Язвенная коррозия, как правило, протекает на поверхности активно растворяющихся металлов (в некоторых случаях коррозионные язвы могут образовываться и при слиянии питтингов, растущих на пассивном металле) и по характеру своего развития напоминает питтинговую коррозию, вследствие чего четкое разграничение процессов затруднено. Склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низколегированные стали, эксплуатирующиеся в водных хлоридсодержащих средах, например, водоводы, водопроводы, теплоэнергетическое оборудование [1].

Язвенная коррозия обычно сопровождается образованием толстых слоев продуктов коррозии, покрывающих всю поверхность металла или значительные ее участки вокруг отдельных крупных язв. Язвенная коррозия листовых конструкций, а также элементов конст-

рукций из тонкостенных труб и прямоугольных элементов замкнутого сечения со временем переходит в сквозную с образованием отверстий в стенках толщиной до нескольких миллиметров. Язвы являются острыми концентраторами напряжений и могут оказаться инициаторами зарождения усталостных трещин и хрупких разрушений. Для оценки скорости язвенной коррозии и прогнозирования ее развития в последующий период определяют средние скорости проникновения коррозии в наиболее глубоких язвах и количество язв на единицу поверхности. Эти данные в дальнейшем следует использовать при расчете несущей способности элементов конструкций.

Стойкость углеродистых и низколегированных сталей к язвенной коррозии в значительной степени зависит от их структурных и структурно-фазовых составляющих. Резкое снижение стойкости сталей к язвенной коррозии имеет место при выделении в их структуре сульфидных неметаллических включений на основе кальция. Существенно меньшую и имеющую практическое значение только для углеродистых сталей опасность представляют включения сульфида марганца. Для сталей с феррито-перлитной структурой склонность к язвенной коррозии возрастает при образовании непрерывной сетки тонкодисперсных перлитных выделений [24, 47].

Механизм действия перлитных фаз следующий [47]. Перлит имеет слоистую пластинчатую структуру с соотношением толщин ферритной и цементитной пластинчатых фаз 7:1. Толщина пластин в зависимости от условий термической обработки может меняться примерно в 10 раз, в частности для феррита – от 0,1 до 1,0 мкм, причем чем тоньше пластины, тем более они искривлены. В нейтральных средах феррит растворяется на 1-2 порядка быстрее, чем цементит. С усилением кислотности раствора скорость растворения феррита возрастает еще на несколько порядков, а скорость растворения цементита если и изменяется, то не более чем в 10 раз.

При коррозии в нейтральном растворе локальная среда в микрозазоре, оставленном растворяющейся ферритной пластиной, подкисляется, скорость растворения феррита еще более возрастает. Чем тоньше пластины в перлитовой колонии, тем быстрее подкисляется среда в первых образовавшихся зазорах и тем выше скорость дальнейшего растворения ферритных пластин. Скорость же растворения

феррита матрицы металла при этом будет оставаться неизменной. Потерявшие связь с металлом цементитные пластины выкрашиваются, образуя коррозионные язвы. Рассмотренный механизм имеет общие черты с питтинговой и щелевой коррозией, поскольку локальное подкисление раствора стимулирует коррозионный процесс. Видна общность с МКК, поскольку в обоих процессах происходит вытравление потерявшей связь с металлической матрицей карбидной фазы.

4.4.3. Щелевая коррозия

Щелевая коррозия возникает в тех случаях, когда конструкция содержит узкие щели, зазоры, застойные места, или когда металлический материал обладает технологическими дефектами типа микрощелей или микротрещин (рис. 4.14) [1, 24]. Причиной щелевой коррозии является образование застойных зон электролита. На первой стадии процесса анодная реакция ионизации металла и катодная реакция растворения окислителя (кислорода) протекают равномерно по всей поверхности вблизи щели. По мере снижения в щели содержания кислорода в ней локализуется анодная реакция, а катодная реакция перемещается за ее пределы. Это приводит к изменению состава электролита в щели и автокаталитическому развитию процесса. Усугубляющими факторами являются накопление электролита в щели при атмосферной коррозии и депассивация пассивных металлов

Часто началом щелевой коррозии является развитие в указанных дефектах коррозионных питтингов. Интенсификации щелевой коррозии способствует изменение свойств раствора в щелях и зазорах: с течением времени он подкисляется, концентрация агрессивных анионов, присутствующих в нем, возрастает.

Если коррозионный процесс на основной поверхности изделия протекает с кислородной деполяризацией, то вследствие диффузионных затруднений доставки кислорода в места щелей и зазоров раствор в них будет обеднен кислородом. Это особенно важно для случая коррозии оборудования, находящегося в пассивном состоянии,

например, для коррозии оборудования химической промышленности, изготовленного из нержавеющих сталей. Снижение скорости катодной реакции вследствие уменьшения концентрации кислорода в растворе может привести к переводу металла в активное состояние, т. е. к резкому возрастанию скорости его растворения [1].

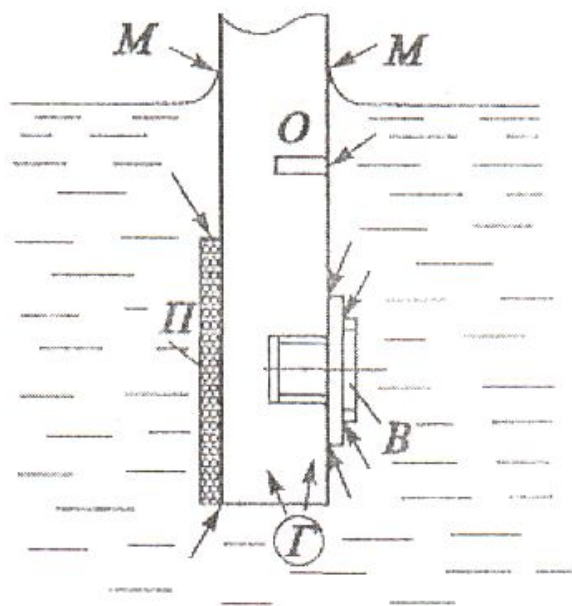


Рис. 4.14. Благоприятные места для развития щелевой коррозии (показаны стрелками):

П – изолирующее покрытие; *Г* – газовый пузырек; *О* – узкое отверстие;
В – резьбовое соединение с шайбами, фланцами, прокладками;
М – граница соприкосновения раствора с металлическим изделием

Склонность к щелевой коррозии снижается с увеличением степени легирования сталей. Наиболее стойкими материалами являются сплавы, содержащие повышенные количества хрома, никеля и молибдена, а также сплавы на основе никеля [24].

Таким образом, можно рекомендовать следующие основные методы защиты от щелевой коррозии:

- уплотнение зазоров полимерными пленками, резиной, смазкой, что обеспечит герметичность, исключаящую попадание влаги в щель;

- рациональное конструирование, предусматривающее невозможность попадания агрессивной среды в зазоры соединений конструкций;
- электрохимическая защита, например катодная или протекторная защита;
- применение лакокрасочных материалов, стойких к условиям эксплуатации (барьерная защита).

4.4.4. Межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия является одним из наиболее опасных видов местной коррозии, приводящей к избирательному разрушению границ зерен рис. 4.15, что сопровождается потерей прочности и пластичности металлов и сплавов. При межкристаллитной коррозии не происходит видимых изменений во внешнем виде изделия. Коррозия этого вида наблюдается у многих материалов, например хромистых и хромоникелевых нержавеющей сталей, никелевых и алюминиевых сплавов и т. п.

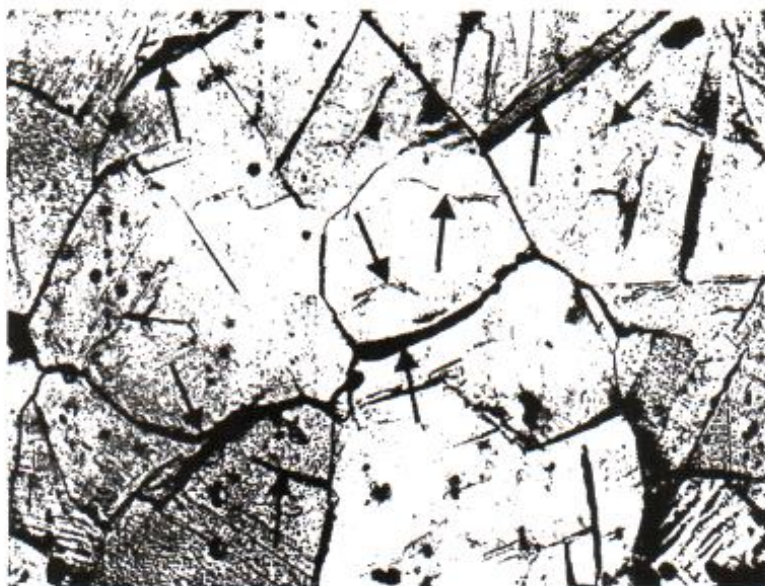


Рис. 4.15. Микротрещины (показаны стрелками) в границах зерен хромоникелевой стали с 13% *Ni* после провоцирующего нагрева при 923 К в течение 5 часов и пластической деформации $\varepsilon > \varepsilon_{кр} = 16\%$

По границам зерен образуются двумерные дефекты, имеющие макроскопические (до микронов) размеры двух измерений. Вследствие высокой дефектности металла по границам зерен, обусловленной плохим сопряжением соседних зерен, скорость диффузии компонентов сплава в данных областях на несколько порядков превышает скорость объемной диффузии. Это способствует облегчению в областях по границам зерен процессов сегрегации примесных элементов и зарождения и роста новых фаз [1, 24, 25].

Межкристаллитной коррозии (МКК) подвержены легко пассивирующиеся металлические материалы, например, нержавеющие стали, сплавы на основе никеля, алюминий и его сплавы. Причиной МКК являются структурные изменения на границах зерен (рис. 4.16), которые превращают зернограницный твердый раствор в малополяризующийся анод, подвергающийся усиленному коррозионному разрушению [24, 47]. Если скорость растворения приграничных областей на несколько порядков превышает скорость растворения основного металла, происходит нарушение связи между отдельными зернами металла и их последующее выкрашивание, вследствие которого металлические конструкции теряют свои эксплуатационные свойства.

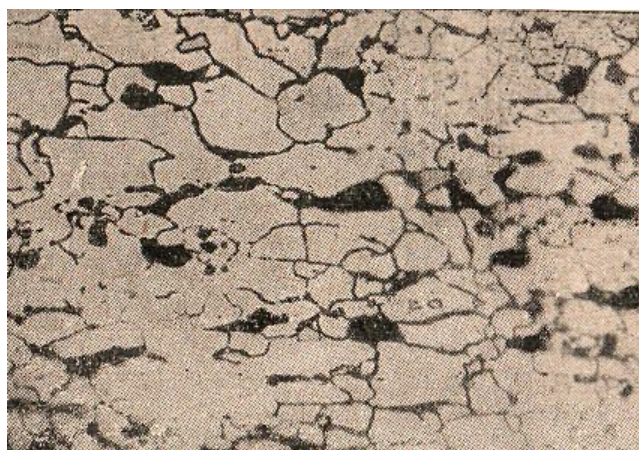


Рис. 4.16. Межкристаллитная коррозия дюралюминия

Скорость развития МКК зависит от потенциала металла. Наиболее интенсивное ее развитие происходит при потенциалах активно-

пассивного перехода около $+0,35$ В (рис. 4.17, область I) и потенциалах начала транспассивной области $+1,154 \div 1,25$ В (см. рис. 4.17, область II). Первая область соответствует потенциалам, возникающим при контакте нержавеющей стали со слабоокислительными средами, вторая – с сильноокислительными [24].

Для нержавеющей стали ускоренное растворение металла, прилегающего к границам зерен, может быть вызвано двумя факторами:

- 1) обеднением приграничных зон хромом;
- 2) возникновением в указанных областях сегрегации примесей, способствующих резкому увеличению скорости коррозии металла.

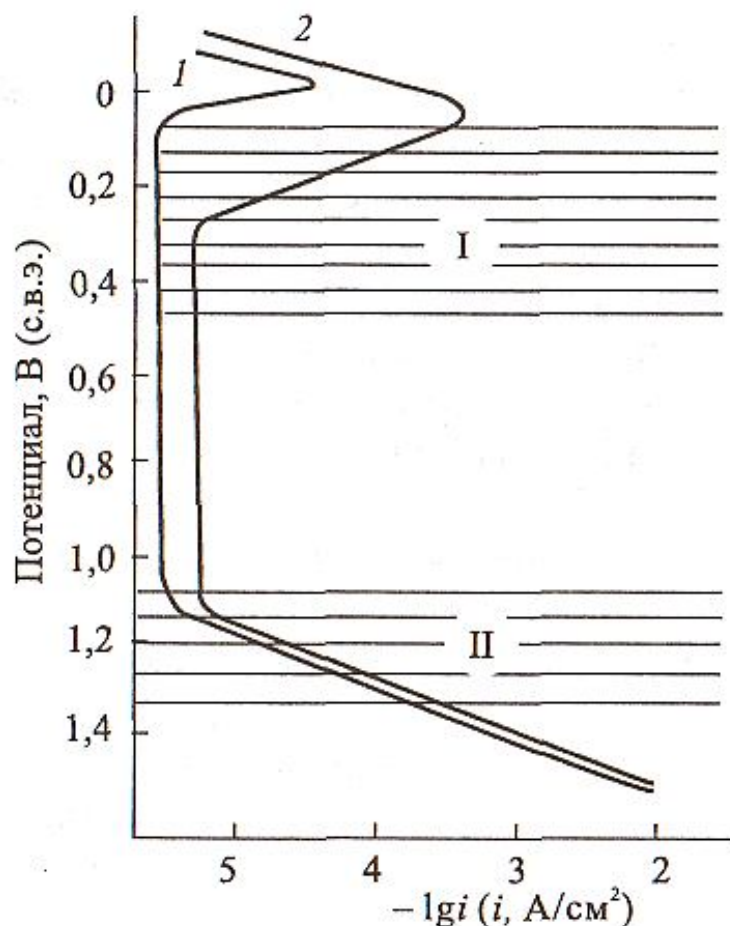


Рис. 4.17. Схематические анодные поляризационные кривые стали типа 12Х18Н10Т в закаленном (I)

и сенсibilизированном (II) к МКК состоянию:

- I – область склонности к МКК (слабоокислительные среды);
 II – область склонности к МКК (сильноокислительные среды)

Обеднение границ зерен нержавеющей стали хромом происходит вследствие выделения карбидов хрома $Cr_{23}C_6$. Процесс карбидообразования происходит следующим образом (рис. 4.18) [1]. При нагреве металла и его выдержке при повышенных температурах в процессах термической обработки углерод, обладающий более высокой по сравнению с хромом скоростью диффузии в металле, поставляется в приграничные области не только с границ зерен, но и из объема металла. Подобные эффекты возникают в результате термических обработок и в процессе сварки.

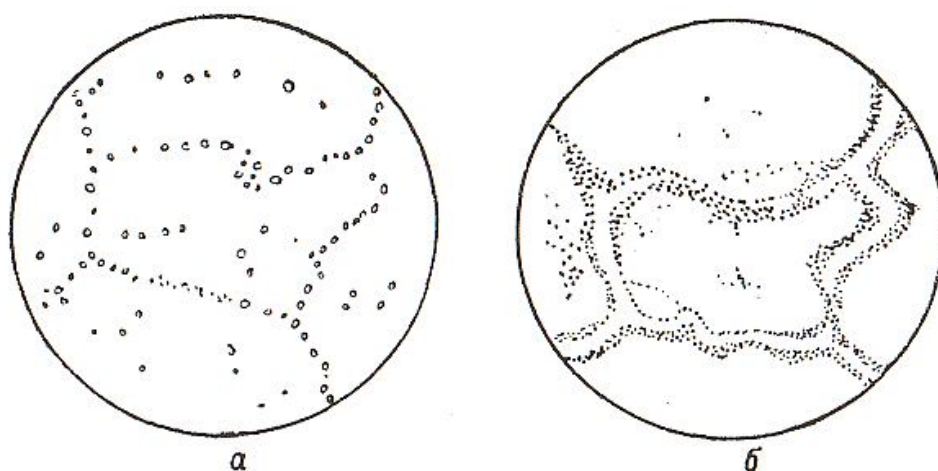


Рис. 4.18. Выделение карбидов по границам зерен стали 12Х18Н10Т при нагреве у верхней (а) и нижней (б) границ опасного интервала температуры

Хром вследствие низкой скорости диффузии поступает только из приграничных областей, и его количество не успевает восполняться посредством диффузии из объема металла. Опасность термической обработки определяется соотношением температуры и времени выдержки металла. Таким образом, в окрестностях выделений карбидной фазы образуется обедненная хромом зона. Поскольку карбиды хрома образуют непрерывную цепочку вдоль границ зерен, сплошная зона металла в приграничных областях оказывается обедненной хромом [1, 24, 59].

При контакте с агрессивной средой обедненные хромом области подвергаются преимущественному растворению. Чем больше раз-

ность концентраций хрома в теле зерна и его приграничных областях, тем выше скорость межкристаллитной коррозии. Избирательное растворение приграничных областей инициирует развитие межкристаллитной коррозии в слабоокислительных средах, т.е. в первой области потенциалов (см. рис. 4.17).

На рис. 4.19 приведена схема диффузионного перемещения хрома, происходящего при нагреве аустенитной коррозионнотстойкой стали [59].

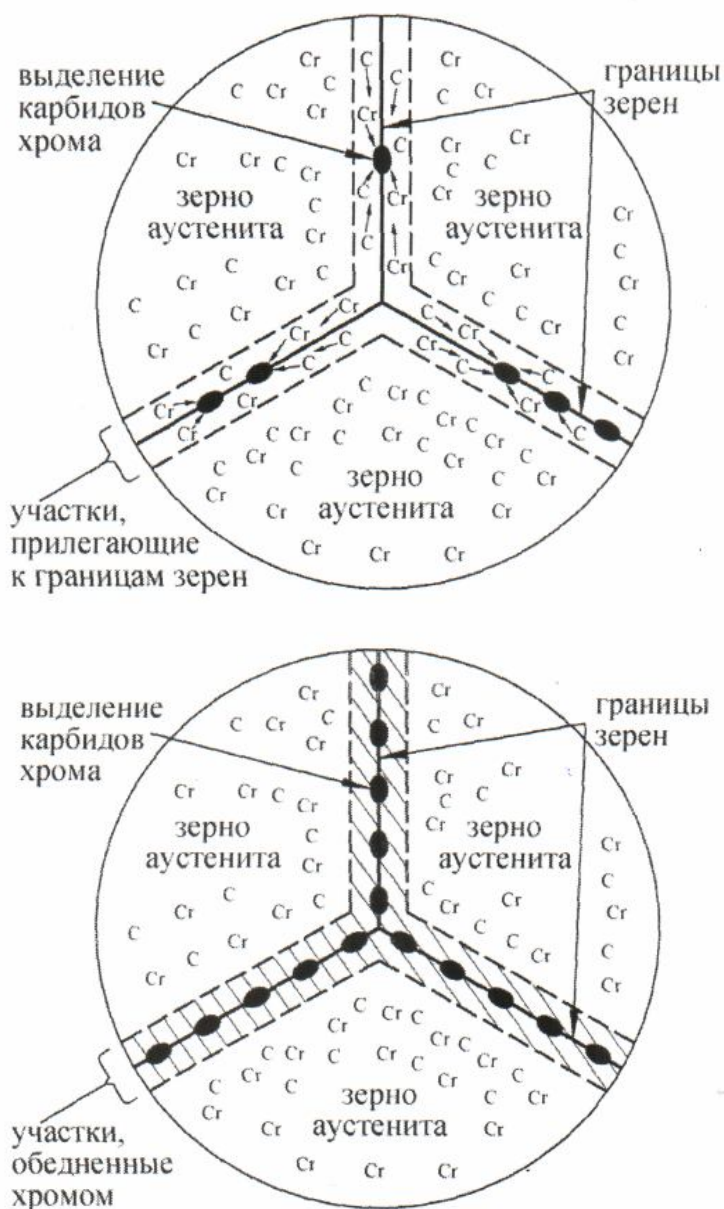


Рис. 4.19. Диффузионное перемещение хрома с образованием карбидов хрома

В структуре стали возникает локальная химическая неоднородность. Карбиды хрома, обогащенные хромом, выделяются по границам зерен, а участки, непосредственно прилегающие к границам зерен, оказываются обедненными хромом (см. рис. 4.19). При этом обедненные хромом границы зерен и участки, непосредственно прилегающие к ним, переходят в активное состояние по отношению к зернам, находящимся в пассивном состоянии.

В результате диффузии и карбидообразования содержание хрома на границах аустенитных зерен оказывается меньшим 12%, т. е. ниже того предела, который обеспечивает коррозионную стойкость стали (рис. 4.20). Под воздействием коррозионно-агрессивной среды происходит избирательное коррозионное разрушение участков, обедненных хромом. Именно поэтому межкристаллитное разрушение распространяется только по участкам, непосредственно прилегающим к границам зерен, обедненным хромом и находящимся в активном состоянии [59].

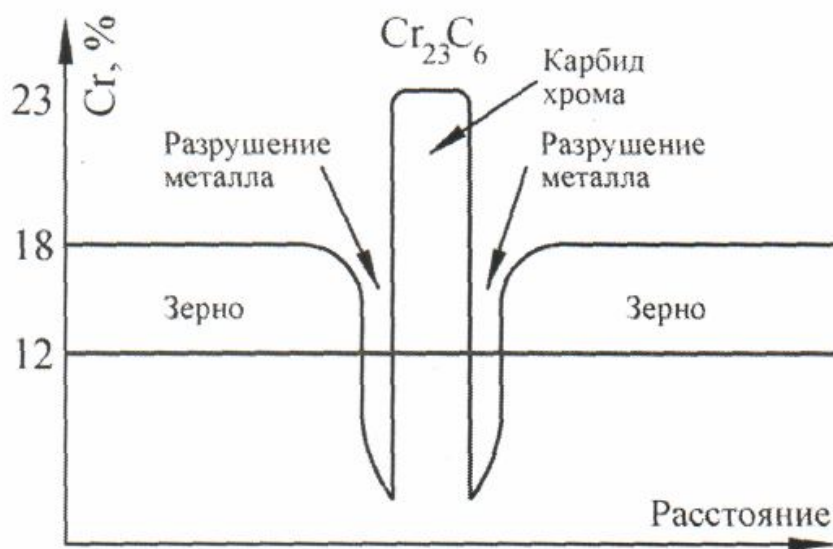


Рис. 4.20. Распределение хрома
в поперечном сечении аустенитных зерен

Схема разрушения металла при межкристаллитной коррозии приведена на рис. 4.21.

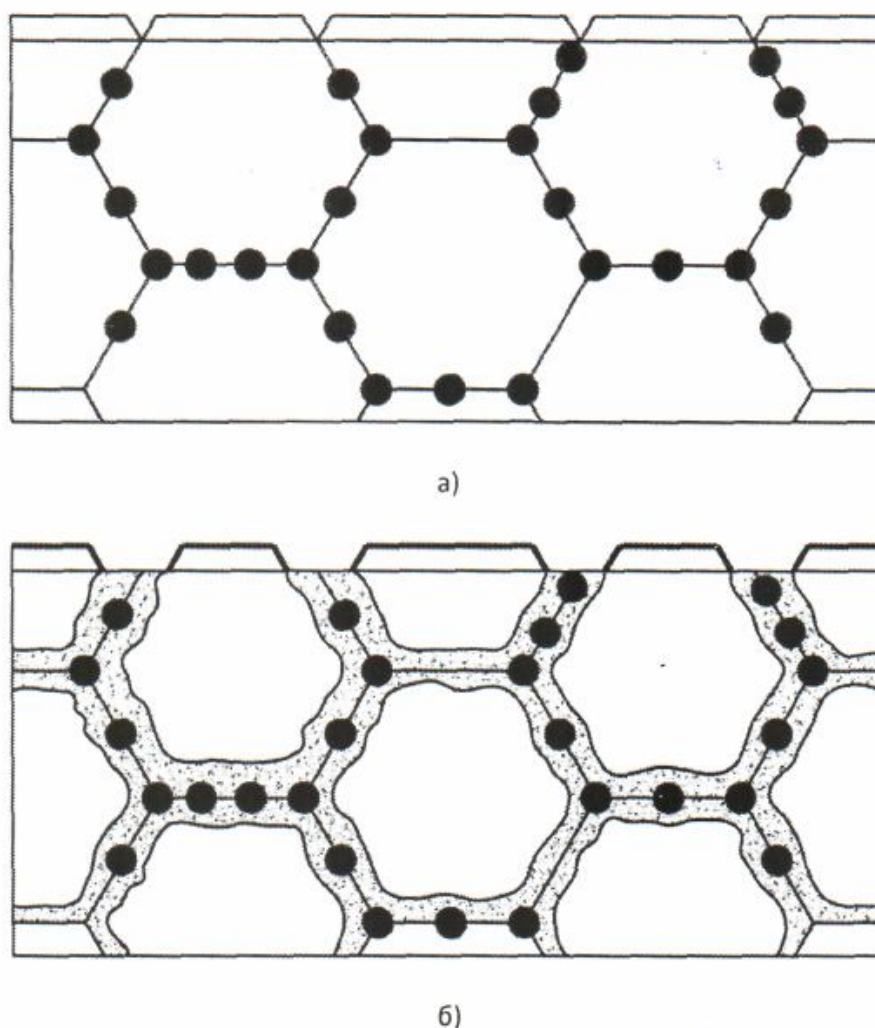


Рис. 4.21. Схема разрушения металла при межкристаллитной коррозии

Состояние стали с выделившимися по границам зерен карбидами хрома называется сенсibilизированным, т. е. сталь является чувствительной (восприимчивой) к межкристаллитной коррозии.

На рис. 4.22 приведены микроструктуры аустенитной коррозионно-стойкой стали в исходном (рис. 4.22, а) и в сенсibilизированном состоянии (рис. 4.22, б).

На рис. 4.23 представлены фотографии внешнего вида и микроструктура материала трубы (сталь 08X18H10T), подверженной межкристаллитной коррозии. Труба входила в конструкцию устройства для очистки наружной поверхности печных труб водяным паром, расположенного в месте выхода дымовых газов из печи.

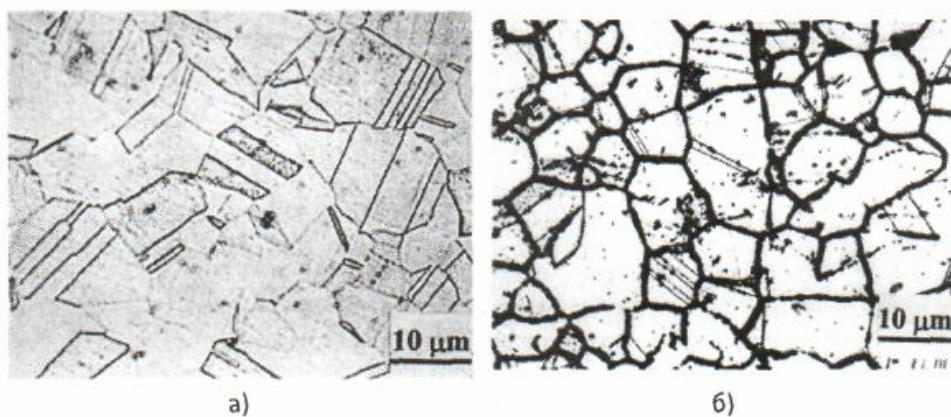


Рис. 4.22. Микроструктура стали AISI 304

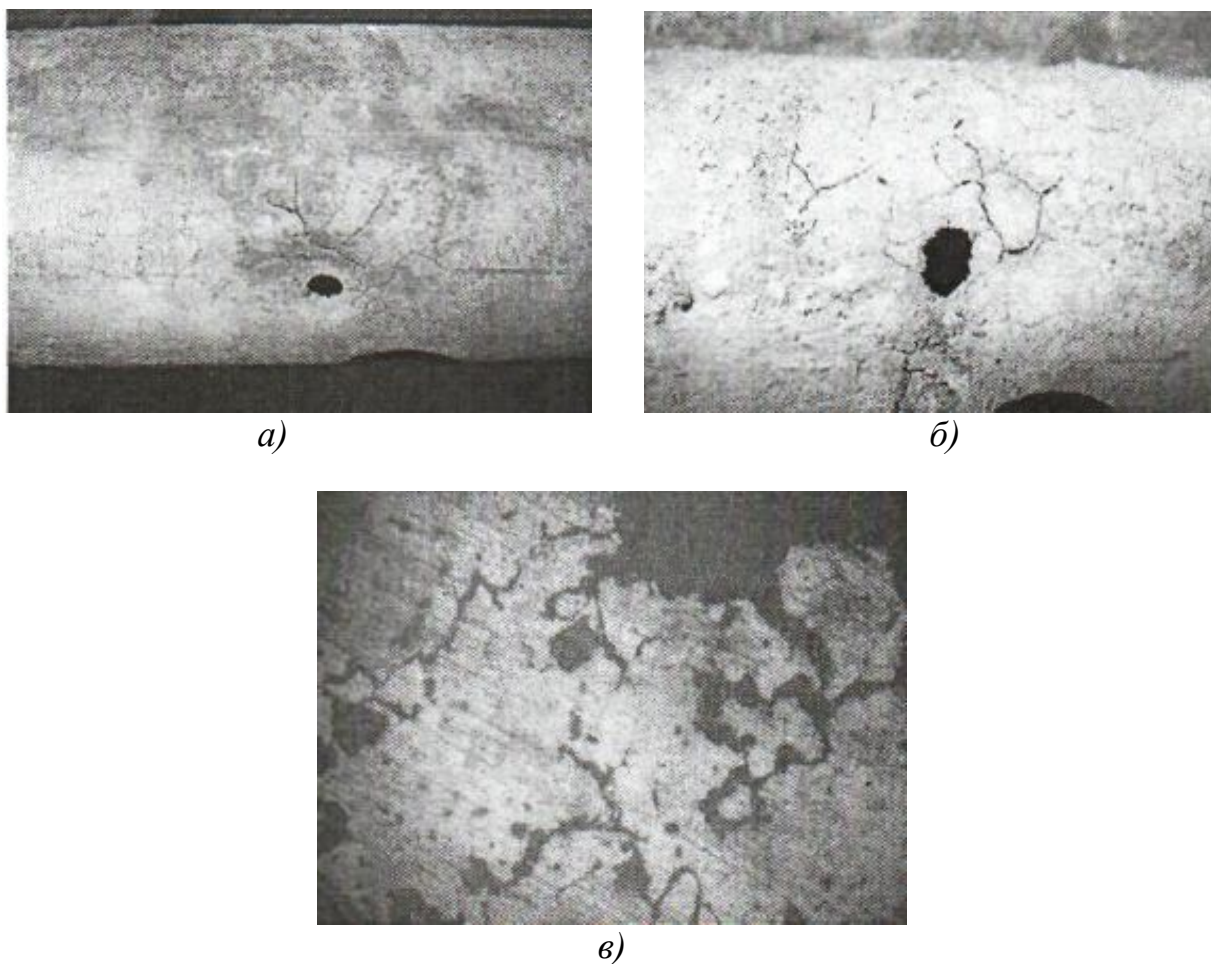


Рис. 4.23. Межкристаллитная коррозия стали 08X18H10T:
а, б – внешний вид трубы; *в* – микроструктура, $\times 240$

Оксид серы SO_3 и сернистые соединения железа, содержащиеся в дымовых газах, осаждались на наружной поверхности трубы. Под

воздействием конденсата водяного пара происходило растворение оксида серы с образованием сернистой кислоты, которая воздействовала на металл трубы. Эксплуатация при высокой температуре и воздействии сернистой кислоты привела к межкристаллитной коррозии стали 08X18H10T [59].

Легирующие элементы сталей оказывают влияние на склонность к карбидообразованию. Такие элементы, как *Ni, Si, Co*, облегчают образование карбидов вследствие повышения активности углерода, а *Mo, W, V, Nb, Mn*, напротив, снижают активность углерода. Развитие межкристаллитной коррозии в сильноокислительных средах (см. рис. 4.17, вторая область потенциалов) часто является результатом наложения нескольких факторов, наиболее существенными из которых являются [1, 24]:

- а) избирательное растворение избыточных фаз, неустойчивых в сильноокислительных средах;
- б) избирательное растворение обедненных хромом приграничных областей;
- в) специфическое действие хромат-ионов, образующихся в результате растворения стали;
- г) избирательное растворение приграничных областей, являющихся местами сегрегации примесей.

В ряде случаев развитие межкристаллитной коррозии начинается с образования на границах зерен питтингов. Облегчению межкристаллитной коррозии способствует изменение свойств электролита, заполняющего канавки, образовавшиеся в результате первоначального растворения приграничных областей. Как и в случае питтинговой коррозии, с течением времени электролит в канавках подкисляется и становится более концентрированным, чем объемный.

Межкристаллитная коррозия стали наблюдается в зоне термического влияния сварного шва, поэтому необходимо подвергать эти места стабилизирующему отжигу или все сварное изделие – аустенизации.

Разновидностью межкристаллитной коррозии является «ножевая» коррозия, при которой коррозионный процесс локализуется в очень узких приграничных областях металла. Ножевая коррозия характерна для многослойных сварных швов. Этому виду коррозии обычно подвержены стабилизированные титаном стали, эксплуатирующиеся в азотной кислоте, и стали с высоким содержанием молибдена.

Предложены разные способы борьбы с межкристаллитной коррозией:

- 1) снижение содержания углерода до 0,03% в твердом растворе стали при выплавке;
- 2) легирование стали стабилизирующими элементами (например титан, ниобий);
- 3) термическая обработка стали (аустенитизация, стабилизирующий отжиг).

Для ликвидации ножевой коррозии рекомендуется [1]:

- 1) применять низкоуглеродистые хромоникелевые стали;
- 2) избегать нагрева околошовной зоны до опасной температуры;
- 3) подвергать сварные соединения отжигу при температурах 870-1150 °С, при которых карбиды хрома переходят в твердый раствор и образуются менее растворимые карбиды титана или ниобия.

4.4.5. Контактная коррозия

Контактная коррозия развивается в растворах электролитов при контакте металлов, обладающих различными электрохимическими свойствами, например, в системах «углеродистая сталь/нержавеющая сталь», «углеродистая сталь/алюминий (или его сплавы)» и др. Контактная коррозия может возникать также в случаях, если различие электрохимических свойств обусловлено применением пайки или сварки при изготовлении конструкции из одного и того же металла либо при контакте деталей, изготовленных из металлов одной и той

же марки, существенно различающихся по своим свойствам в ее пределах. Механические напряжения, приводящие к изменению электрохимических характеристик металла, также могут вызвать возникновение контактной коррозии при соединении деталей из одного и того же металла, но по-разному механически обработанных. Таким образом, плохо продуманные с точки зрения конструкционного оформления сложные металлические объекты могут досрочно выходить из строя вследствие контактной коррозии [1, 47, 48].

Одним из случаев контактной коррозии является образование пар дифференциальной аэрации [24]. Пары дифференциальной аэрации образуются, когда вследствие различной скорости катодного процесса на разных участках металлоконструкции, изготовленной из одного и того же металла, реализуется различный потенциал свободной коррозии. Этот вид коррозии характерен для подземных сооружений, когда катодная реакция протекает в условиях диффузионных ограничений подвода основного деполяризатора – кислорода. Различия в концентрации кислорода, как правило, обусловлены пролеганием сооружений в грунтах с различными свойствами.

Зона распространения контактной коррозии определяется равномерностью распределения электролита на поверхности конструкций и его электропроводностью. При атмосферной коррозии сплошная пленка влаги электролита обычно очень тонка, не всегда равномерно распределяется по поверхности конструкций и, следовательно, характеризуется значительным электросопротивлением. В связи с этим протяженность зоны действия условий, способствующих протеканию контактной коррозии, составляет от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров от непосредственной границы контакта между разнородными металлами.

Зона контактной коррозии в сплошных электропроводных средах (природных и технических водах, грунтах и т. п.) может распространяться на расстояния до нескольких десятков метров. В этом случае важнейшей характеристикой опасности контакта является соотношение площадей поверхности элементов из более благородного (катод-

ного) металла или сплава и менее благородного (анодного). Чем больше отношение площади катода к площади анода, тем интенсивнее протекает разрушение элементов конструкций из менее благородного материала. Такие контакты могут послужить причиной контактной коррозии анодных материалов, например углеродистая или низколегированная сталь – для алюминия и его сплавов, углеродистая или низколегированная сталь – для оцинкованной стали, алюминий и его сплавы – для оцинкованной стали, нержавеющей стали, титан или медь – для углеродистой или низколегированной стали, оцинкованной стали, алюминия и его сплавов.

Контактная коррозия возникает и при воздействии температуры, которая может быть столь значительна, что на одних участках образуются потенциалы пассивной, а на других – активной области, например, в теплообменном оборудовании различных отраслей промышленности.

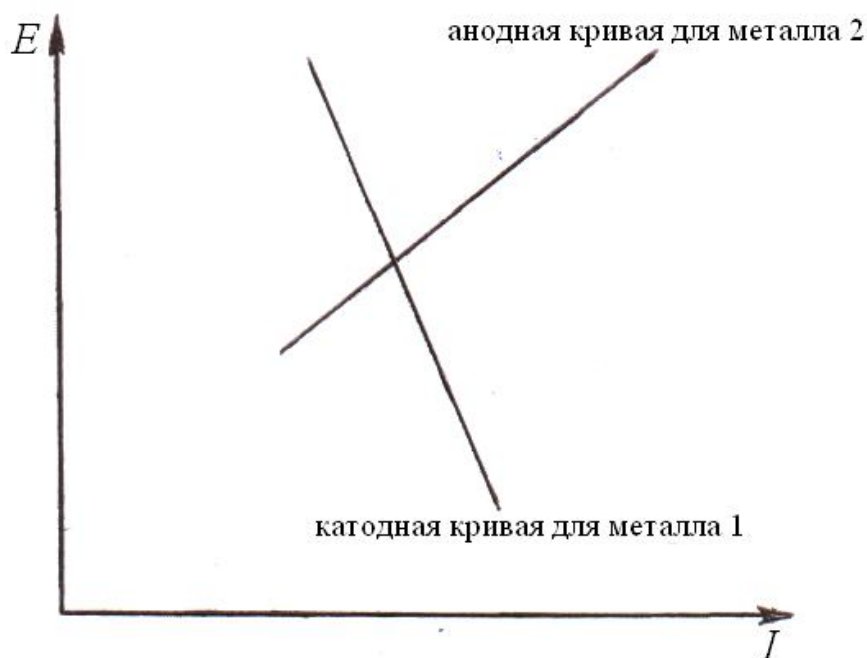


Рис. 4.24. Схема поляризационных кривых для контактирующих металлов

На рис. 4.24 схематично показан случай контактной коррозии двух металлов с величинами электродного потенциала E_{c_1} и E_{c_2} . На

металле 1 протекает катодный процесс восстановления окислителя, поляризационное сопротивление катодной реакции равно R_k , а на металле 2 протекает анодный процесс ионизации металла, поляризационное сопротивление анодной реакции равно R_a [1].

Скорость коррозии контактирующих металлов рассчитывается из уравнения

$$I = \frac{(E_{c_1} - E_{c_2})}{R_a + R_k + R}, \quad (4.3)$$

т.е. скорость коррозии определяется разностью стационарных потенциалов контактирующих металлов при отсутствии контакта, а также поляризационными сопротивлениями анодного и катодного процессов на этих металлах и омическим сопротивлением электролита между ними. Чем меньше разность стационарных потенциалов контактирующих металлов, тем меньше скорость коррозии. Из последней формулы вытекают частные случаи [1, 24].

1. Если $R_a \gg R_k + R$, то для скорости коррозии можно записать уравнение (4.3) в более простом виде, когда скорость коррозии контролируется анодным процессом:

$$I = \frac{(E_{c_1} - E_{c_2})}{R_a}. \quad (4.4)$$

2. Если преобладает сопротивление катодного процесса, то для скорости коррозии можно записать аналогичное уравнение, когда скорость коррозии контролируется катодным процессом:

$$I = \frac{(E_{c_1} - E_{c_2})}{R_k}. \quad (4.5)$$

3. Если преобладающим является омическое сопротивление R , то говорят, что контактная коррозия протекает с омическим контролем. При этом скорость коррозии определяется уравнением

$$I = \frac{(E_{c_1} - E_{c_2})}{R}. \quad (4.6)$$

Рассмотрим поведение отдельных контактных пар [1, 24].

Алюминий – магний. Непосредственного контактирования алюминиевых сплавов с магниевыми по возможности следует избегать из-за большой разности потенциалов между ними. В таких системах корродируют в основном магниевые сплавы.

Для магниевых сплавов рекомендуется применять в качестве заклепок алюминиевые сплавы, содержащие магний, и избегать применения сплавов типа дюралюминия, содержащих медь и вызывающих сильную коррозию магниевых сплавов.

Алюминий – сталь. Контактное взаимодействие этих двух металлов в атмосферных условиях является допустимым ввиду незначительной разности потенциалов и большой анодной поляризуемости алюминия. Полярность электродов у этих металлов может меняться. В морских атмосферах следует ожидать некоторого увеличения скорости коррозии алюминия, поскольку последний в морской воде неизменно является анодом и разрушается в контакте с железом сильнее, чем в свободном состоянии.

Контакт алюминия со сталью в морских атмосферах и в морской воде должен быть по возможности исключен. В тех случаях, когда это невозможно, как, например, при строительстве морских судов, где верхние надстройки из алюминиевых сплавов крепятся к стальному корпусу, часть поверхности, примыкающей к алюминиевому сплаву, должна быть покрыта цинком или алюминием.

Алюминий – медь. Контактное взаимодействие алюминиевых сплавов с медными недопустимо. Медь вызывает сильную коррозию алюминия.

Алюминий – нержавеющая сталь. В нормальных атмосферах и в пресных водах алюминий можно безопасно эксплуатировать в контакте с нержавеющими сталями. Однако в сильно агрессивных морских атмосферах нержавеющие стали склонны усиливать коррозию

алюминиевых сплавов, и подобные контакты должны быть защищены. В морской воде контактная коррозия проявляется особенно сильно, когда соотношение поверхностей является неблагоприятным (большая поверхность нержавеющей стали контактирует с малой поверхностью алюминиевого сплава).

Алюминий – хром. Этот контакт во всех атмосферах и в большинстве нормальных пресных вод безопасен, поэтому контактирование хромированных деталей с алюминиевыми вполне допустимо.

Алюминий – титан. Титановые сплавы можно спокойно применять в контакте с алюминиевыми во всех условиях, за исключением случаев погружения в морскую воду, где титан усиливает коррозию алюминиевых сплавов.

Алюминий – никель. Никель и никелевые сплавы, например монель-металл, оказывают на алюминиевые сплавы такое же влияние, как и нержавеющие стали, за исключением случаев эксплуатации контактов в морской воде и жестких морских атмосферах, где влияние никелевого контакта подобно влиянию медного.

Алюминий – алюминиевые сплавы. В ряде случаев контакт между алюминиевыми сплавами различного состава допустим. В морской же атмосфере имеется опасность появления контактной коррозии, поскольку разность потенциалов между отдельными сплавами может достигать значительной величины (200 мВ). Контактное взаимодействие между собой сплавов типа дюралюминия, сильно отличающихся по содержанию меди, может вызвать значительную коррозию одного из сплавов. В связи с этим применение листов и заклепок из различных сортов дюралюминия, отличающихся по содержанию меди на 2,5%, приводит к появлению коррозии.

Алюминий – цинк. Соединение алюминия с цинком, несмотря на значительную разность потенциалов между этими металлами, вполне допустимо. Объясняется это высокой поляризуемостью электродов. Цинк в такой комбинации является анодом, хотя возможны и обратные случаи. Контактное взаимодействие оцинкованных деталей с частями

из алюминиевых сплавов никогда не приводило к серьезным осложнениям. В относительно агрессивных атмосферах цинковое покрытие на стали может быть разрушено, и оголенная часть стали будет усиливать коррозию алюминия. В таких случаях следует контакт дополнительно окрасить.

Железо – цинк. Контакт этих двух металлов применяется очень широко, причем цинк выполняет роль покрытия и является анодом в этой паре. Растворение цинка приводит к электрохимической защите железа или стали.

Железо – железные сплавы. Контакт нержавеющей стали с железом является в любой атмосфере нежелательным, поскольку разность потенциалов между нержавеющей сталью и железом значительна, а анодная поляризация железа в пленках электролитов, возникающая на металлах в промышленной и морской атмосферах, мала. Контактное взаимодействие между собой любых видов низколегированных и углеродистых сталей допустимо.

Железо – свинец. Контактное взаимодействие свинца с железом чаще всего приводит к тому, что коррозия железа усиливается благодаря катодному воздействию свинца. Однако в щелочных электролитах потенциал свинца сильно разблагораживается, поэтому свинец в паре с железом работает в качестве анода, защищая железо от разрушения. Свинец в атмосфере воздуха благодаря образованию углекислых соединений весьма стоек, поэтому свинцовые покрытия достаточной толщины, нанесенные на железо, эффективно защищают его от коррозии. В этом убеждает опыт эксплуатации свинцовых перекрытий на старинных зданиях, которые сохранились в прекрасном состоянии по прошествии нескольких столетий.

Железо – медь. Контакт железа с медью и медными сплавами, как уже указывалось, является нежелательным. В промышленных и морских атмосферах коррозия стальных изделий под действием контакта с медью усиливается.

Медные сплавы могут контактировать друг с другом в любых атмосферах, поскольку между ними существует незначительная разность потенциалов.

Графит. Контакт графита, или активированного угля, с такими металлами, как цинк, алюминий и железо, вызывает сильную коррозию металлов. Это обусловлено развитой поверхностью графита, способствующей сильной адсорбции кислорода и сернистого газа, являющихся катодными деполяризаторами. Подобных контактов следует избегать в любой открытой атмосфере.

Таким образом, для надежной работы конструкции необходимо четко выбирать ту или иную контактную пару. При выборе контактных пар может быть полезен ряд напряжений, в котором металлы расположены в порядке облагораживания потенциала [24]:

Mg,
Магниевого сплавы,
Al(99%),
Дюралюминий,
Fe и сталь,
Чугун,
Хромистая сталь с 13 % *Cr* (активная),
Нирезист (13% *Ni*, 2% *Cr*, 6% *Cu*),
Хромоникелевая сталь 18–10 с 3% *Mo* (активная),
Хастеллой С (20% *Mo*, 18% *Cr*, 6% *W*, 7% *Fe*, ост. *Ni*),
Свинцовооловянный припой,
Pb,
Sn,
Ni (активный),
Хастеллой А,
Хастеллой В,
Инконель,
Латунь,
Cu,
Бронза,
Медно-никелевые сплавы,
Монель-металл,
Серебряный припой,
Ni (пассивный),
Инконель (пассивный),
Хромистая сталь с 13% *Cr* (пассивная),

Хромоникелевая сталь 18-10 (пассивная),
Хромоникелевая сталь 18-10 с 3% *Mo* (пассивная),

Ag,

Графит,

Au,

Pt.

Из этого ряда следует, что каждый последующий металл, будучи соединенным со стоящим впереди него, будет усиливать его коррозию. Чем далее металлы расположены друг от друга, тем сильнее при одинаковых поляризационных характеристиках будет влиять контакт.

Условием для появления контактной коррозии могут быть, например, места приварки деталей устройства, изготовленных из нержавеющей стали, к основному металлу перлитной структуры. При контакте этих двух неоднородных металлов анодом будет являться перлитная, а катодом – аустенитная сталь, потенциал их составляет соответственно –0,5 и +0,3 В. Между этими металлами возникает коррозионный ток.

Процесс коррозии контролирует диффузия кислорода к катоду. Коррозионный ток пары, образованный контактом двух разнородных металлов, будет тем больше, чем выше концентрация в воде кислорода и площадь катодных участков. Скорость контактной коррозии будет увеличиваться с ростом скорости движения среды, что обеспечивает интенсивный подвод кислорода к катодным участкам.

Предельный диффузионный ток при кислородной коррозии можно определить по формуле

$$i_o = \frac{DnF[O_2]S_k}{\delta},$$

где D – коэффициент диффузии;

n – число электронов, ассимилируемых молекулой кислорода;

F – число Фарадея;

$[O_2]$ – концентрация кислорода в воде;

S_k – площадь катодных участков.

4.4.6. Коррозионное растрескивание металлов

Коррозионное растрескивание (стресс-коррозия) – это разрушение металла вследствие возникновения и развития трещин при одновременном воздействии растягивающих напряжений и коррозионной среды, содержащей активизирующие добавки (хлорид-ион, окислители и т. д.). Оно характеризуется почти полным отсутствием пластической деформации металла [1, 24].

Коррозионное растрескивание начинается с мелких точек, а затем происходит образование и рост трещин (рис. 4.25) под влиянием таких соединений, как растворы солей, щелочей, сульфидов и аммония.

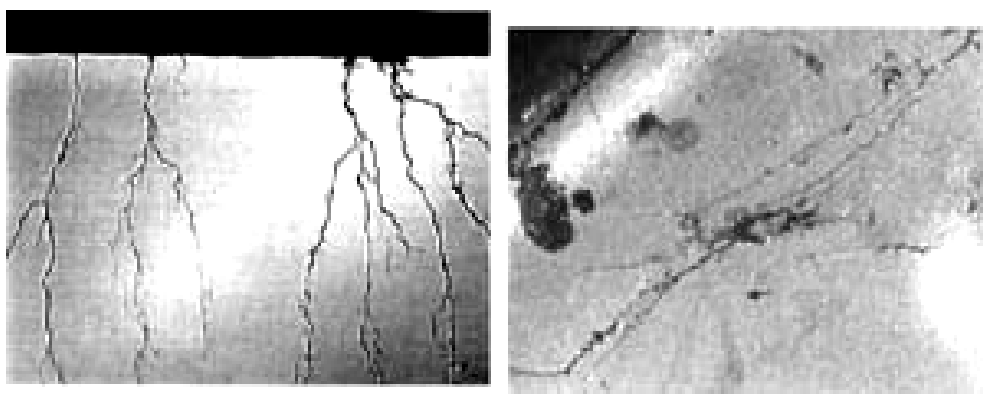


Рис. 4.25. Коррозионное растрескивание материала теплообменного оборудования

Коррозионное растрескивание является опасным видом разрушения металлов, так как имеет остро локализованный характер. В химической аппаратуре оно наиболее часто наблюдается в конструкциях, которые имеют остаточные напряжения после термической или механической обработки, при монтаже и сборке оборудования, при сварке, в условиях эксплуатации при повышенных давлениях и температурах [1, 25].

На возникновение коррозионного растрескивания и его интенсивность большое влияние оказывают характер агрессивной среды, ее концентрация и состав. Коррозионному растрескиванию в напряженном состоянии подвержены почти все металлы и сплавы. На его долю

в химической, нефтегазовой и теплоэнергетической отраслях промышленности приходится от 20 до 40% всех коррозионных разрушений.

Механизм коррозионного растрескивания следующий. Видимое проявление коррозионного растрескивания состоит в появлении трещин, которые напоминают хрупкое разрушение, поскольку их возникновение не сопровождается значительной пластической деформацией. Коррозионное растрескивание, вызывающее хрупкое разрушение в пластичном материале, обычно обусловлено воздействием ряда факторов: определенной внешней среды, растягивающих напряжений, действующих в материале, его химического и фазового состава и ряда эксплуатационных особенностей: температурных, временных и т. п. Энергетический баланс коррозионного растрескивания можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{изменение} & & \text{работа} & & \text{изменение на-} & & \text{выделение энергии} \\ \text{поверхностной} & + & \text{пластической} & = & \text{чального за-} & + & \text{при электрохими-} \\ \text{энергии} & & \text{деформации} & & \text{паса энергии} & & \text{ческой реакции} \end{array}$$

Величиной поверхностной энергии в этом балансе можно пренебречь, так как она весьма мала по сравнению с работой пластической деформации при стресс-коррозии пластичных материалов. Тогда можно записать:

$$P = \frac{K_1(1 - \mu^2)}{E} + \frac{zF\rho\delta}{\eta M}, \quad (4.7)$$

где P – работа пластической деформации;

K_1 – коэффициент интенсивности напряжений;

μ – коэффициент Пуассона;

E – модуль Юнга;

z – формальный заряд сольватированных ионов;

F – постоянная Фарадея;

ρ – плотность;

δ – высота надвигающегося фронта трещины;

M – молекулярная масса металла;

η – перенапряжение анодной реакции.

При пороговом значении коэффициента интенсивности напряжений K_{1SCC} , т. е. при минимальном значении K_1 , в случае коррозионного растрескивания уравнение (4.7) преобразуется к следующему виду:

$$K_{1SCC} = \sqrt{\frac{E}{1 - \mu^2} \cdot \left(\frac{P - zF\rho\delta\eta}{M} \right)_{\min}}. \quad (4.8)$$

Таким образом, видно, что переменными, которые оказывают влияние на значение K_{1SCC} , являются работа пластической деформации P и перенапряжение анодной реакции η .

Понижение значения работы пластической деформации P будет происходить в результате увеличения или предела текучести, или скорости механического упрочнения в вершине трещины. В результате каждый из этих факторов при постоянном значении η будет понижать величину K_{1SCC} и, следовательно, степень сопротивления материала коррозионному растрескиванию. Увеличение перенапряжения анодной реакции η (потенциал металла становится более электроположительным) при определенном значении работы пластической деформации P , согласно уравнению (4.8), будет приводить к понижению сопротивления коррозионному растрескиванию. Величина анодного перенапряжения является функцией электрохимических условий внутри трещины, контролирующих активно-пассивные переходы, от которых, в свою очередь, зависит, будет ли происходить растрескивание. Следовательно, коррозионное растрескивание является в определенной степени функцией от pH , активности анионов, химического состава сплава и электродного потенциала.

Для коррозионного растрескивания характерны следующие особенности [1, 24]:

- образование трещин сопровождается возникновением хрупкости металла;
- возможно возникновение межкристаллитных и транскристаллитных трещин с разветвлениями;
- время индукционного периода до образования трещины зависит от величины приложенных растягивающих усилий.

Коррозионное растрескивание сталей происходит в растворах, содержащих H_2S , NH_3 , CO_2 , нитраты, хлориды, кислоты и щелочи (рис. 4.26). Углеродистые стали, содержащие более 0,2% C и имеющие ферритно-перлитную или перлитную структуру, менее склонны к коррозионному растрескиванию. Наиболее чувствительной является мартенситная структура. Все режимы термической обработки, вызывающие появление мартенсита, делают сталь склонной к коррозионному растрескиванию [24].

Полуферритные и ферритные хромистые стали менее склонны к коррозионному растрескиванию, чем аустенитные хромоникелевые стали.

Легирование углеродистых сталей, введение стабилизирующих добавок, увеличение содержания никеля существенно не изменяет склонность аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию.

Цветные металлы и сплавы также подвержены коррозионному растрескиванию, например, алюминиево-магниевые и медно-цинковые сплавы.

Магниевые сплавы в напряженном состоянии корродируют с коррозионным растрескиванием в растворах хлоридов, сульфатов, карбонатов, хроматов. Сплавы меди с цинком, оловом, алюминием разрушаются в присутствии паров аммиака.

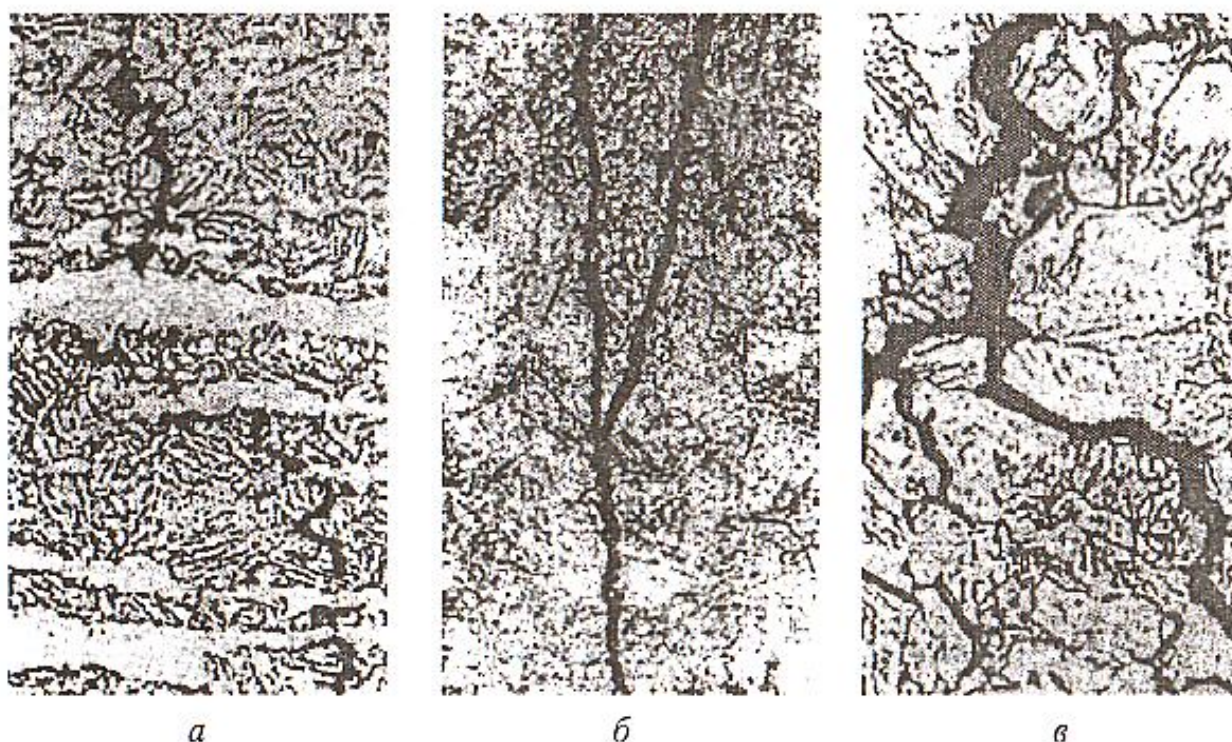


Рис. 4.26. Типичный вид коррозионного растрескивания в воде, содержащей 200 мг/л Cl^- , температура 320 °С, х900:
а – сталь 03X16H4C2, межкристаллитное разрушение, слабоветвящаяся трещина, огибание δ -феррита; *б* – сталь 03X12H12M2, транскристаллитное разрушение; *в* – сталь 03X12H12D2, межкристаллитное разрушение, ветвящаяся трещина

В металле, подверженном коррозионному растрескиванию, при отсутствии внешних напряжений обычно происходит очень незначительное коррозионное разрушение, а при отсутствии коррозионной среды под воздействием напряжений почти не происходит изменения прочности или пластичности металла. Таким образом, в процессе коррозионного растрескивания, т. е. при одновременном воздействии статических напряжений и коррозионной среды, наблюдается существенно большее ухудшение механических свойств металла, чем это имело бы место в результате раздельного, но аддитивного действия этих факторов. Коррозионное растрескивание является характерным случаем, когда взаимодействует химическая реакция и механические силы, что приводит к структурному разрушению. Такое растрескива-

ние носит характер хрупкого разрушения и возникает в обычных пластичных металлах, а также в медных, никелевых сплавах, нержавеющей стали и т. п. в присутствии определенной коррозионной среды. При исследовании процесса хрупкого разрушения в результате коррозионного растрескивания особое значение имеет исследование раздельного, а также одновременного воздействия на металл напряжений и коррозионной среды.

В процессе коррозионного растрескивания первостепенное значение имеют следующие стадии:

- 1) зарождение и возникновение трещин;
- 2) последующее развитие коррозионных трещин.

Обе стадии являются индивидуальными ступенями в процессе коррозионного растрескивания.

Коррозионное растрескивание металлов происходит в таких средах, в которых процессы коррозии сильно локализованы обычно при отсутствии заметной общей поверхностной коррозии. Интенсивность локализованной коррозии может быть весьма значительной, в результате чего прогрессирует процесс развития очень узких углублений, достигая наибольшей величины на дне углублений, имеющих радиусы порядка одного межатомного расстояния.

Во многих случаях процесс начальной коррозии может иметь место и при отсутствии напряжений, хотя такое коррозионное разрушение может быть совсем незначительным. В случае, когда начальные локализованные коррозионные углубления межкристаллитны, при последующем растрескивании преобладает также межкристаллитное разрушение. Если начальная коррозия происходит внутри зерен металла, то последующее растрескивание имеет внутрикристаллитный характер. Наблюдается и смешанный тип растрескивания, который

может быть обусловлен побочным процессом, связанным с динамикой быстро развивающейся трещины.

При воздействии на материал коррозионной среды, которая влияет на склонность сплава к коррозионному растрескиванию и характер разрушения, основными факторами являются:

- относительная разность потенциалов микроструктурных фаз, присутствующих в сплаве, что вызывает вероятность местного разрушения;
- поляризационные процессы на анодных и катодных участках;
- образование продуктов коррозии, которые оказывают влияние на коррозионный процесс.

Для того чтобы произошел процесс коррозионного растрескивания, необходимо наличие поверхностных или внутренних растягивающих напряжений.

При увеличении величины приложенных напряжений уменьшается время до полного разрушения металла. Для коррозионного растрескивания обычно необходимы высокие напряжения, приближающиеся к пределу текучести, однако зачастую разрушение может наступить и при напряжениях, значительно меньших предела текучести. Для многих сплавов наблюдается «предел» напряжений, ниже которых коррозионное растрескивание не происходит за определенный период времени.

Наиболее эффективный метод повышения устойчивости металлов против коррозионного растрескивания состоит в использовании соответствующих конструктивных мероприятий и способов обработки, сокращающих до минимума величину остаточных напряжений. Если остаточные напряжения неизбежны, применяется термообработка, снимающая эти напряжения. Дробеструйная обработка спо-

способствует появлению сжимающих поверхностных напряжений, которые впоследствии дают возможность нагружать материал, не вызывая напряженного состояния поверхности.

Наиболее стойкими к коррозионному растрескиванию являются аустенитные сплавы с высоким содержанием никеля (до 45%), а также ферритные хромистые стали, не содержащие никеля.

Одним из методов защиты от коррозионного растрескивания металлов, получающий все большее признание, является катодная защита [47,48], которая может остановить процесс начавшегося растрескивания. Однако при увеличении катодной поляризации время до растрескивания уменьшается, что связано с водородным охрупчиванием стали. Катодную защиту целесообразно применять раньше, чем образуются тонкие начальные трещины, т. е. накладывать катодную поляризацию перед наложением напряжений или одновременно с погружением материала в электролит.

4.4.7. Коррозионная усталость металла

Усталостью металла называется его разрушение под влиянием периодической динамической нагрузки при напряжениях, значительно меньших, чем предел прочности. В химической промышленности достаточно часто наблюдаются случаи такого разрушения деталей аппаратов и машин. Усталостное разрушение обычно сопровождается образованием меж- и транскристаллитных трещин, развитие которых идет главным образом в период приложения растягивающих напряжений (рис. 4.27) [24].

Кривая усталости металла в коррозионной среде представлена на рис. 4.28. По мере увеличения числа циклов она непрерывно понижается, в отличие от кривой усталости на воздухе, которая имеет горизонтальный участок, соответствующий пределу выносливости.



Рис. 4.27. Усталостная трещина в трубке из латуни Л63

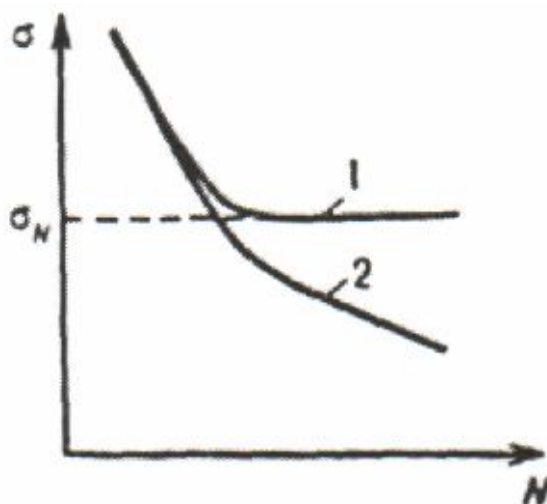


Рис. 4.28. Кривые усталости металла на воздухе (1) и в коррозионной среде (2):

σ – напряжение; N – число циклов нагружения;

σ_N – предел выносливости на воздухе

Склонность металла к усталостному разрушению характеризуется пределом выносливости. Под этим термином понимают величину максимального напряжения, при котором усталостное разрушение металлов не наступает через 10^7 и более циклов. При одновременном воздействии на металл переменных напряжений и коррозионной среды число этих циклов уменьшается, т. е. предел усталостной прочности снижается. На величину коррозионной усталости влияет природа

среды. Например, усталостная прочность стали типа X13 в вакууме значительно выше, чем на воздухе, в пресной воде предел усталости снижается в 1,5-3,0 раза, а при переходе от пресной к морской воде снижается еще в 2 раза.

Причины коррозионной усталости – локализация электрохимических анодных процессов при коррозии в растворах электролитов и химических процессов при газовой коррозии на участках концентрации механических напряжений (поры, трещины, скопления вакансий, дислокаций и т. п.). Интенсивность этих процессов зависит от агрессивности коррозионной среды, температуры, pH , количества легирующих примесей и условий нагружения.

Изучение кинетики коррозионно-усталостного разрушения позволяет прогнозировать работоспособность деталей.

Защита от коррозионно-усталостных разрушений состоит в применении катодной и протекторной защиты, нанесении анодных покрытий Zn, Al, Cd . Эти способы более эффективны, если они сочетаются с поверхностной обработкой (наклеп дробью, обкатка роликами, поверхностная закалка токами высокой частоты), при которой создаются благоприятные остаточные напряжения сжатия.

Режим термической обработки сплавов изменяет предел их коррозионной усталости. В результате закалки с последующим отпуском усталостная прочность значительно повышается по сравнению с состоянием после отжига или нормализации [1, 24].

4.4.8. Фреттинг-коррозия

Коррозию при трении называют фреттинг-коррозией. Она характеризуется возникновением повреждений на соприкасающихся номинально неподвижных поверхностях, совершающих небольшие периодические относительные смещения. Этот процесс происходит в различных болтовых, шлицевых, замковых, заклепочных соединениях. В процессе работы эти соединения совершают повторные относитель-

ные перемещения, в результате чего происходят механические нарушения поверхностных оксидных пленок. Соприкасающиеся поверхности при фреттинге никогда не разъединяются и, следовательно, продукты разрушения не имеют выхода из зоны контакта. Это усиливает коррозию и износ металлов [24] (рис. 4.29).

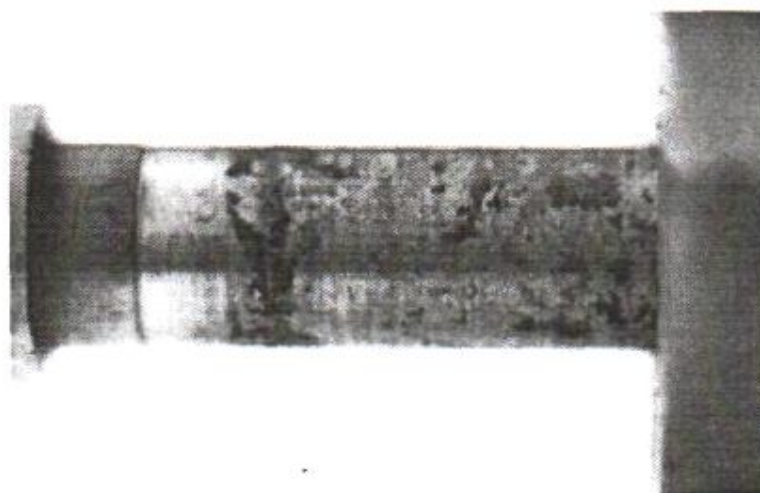


Рис. 4.29. Фреттинг-коррозия поверхности металла

Скорость фреттинг-коррозии зависит от природы металла, состава среды, температуры, удельной нагрузки.

При фреттинг-коррозии протекают следующие процессы [49]. Под действием сил трения кристаллическая решетка поверхностных слоев при циклических тангенсальных смещениях расшатывается и разрушается. Процесс разрушения представляет собой диспергирование поверхности без удаления продуктов изнашивания. Оторвавшиеся частицы металла подвергаются быстрому окислению. Дополнительным источником повреждения поверхностей может явиться возникающее местами схватывание сопряженных металлов контактов.

Упрощенная схема процесса фреттинг-коррозии в начальной фазе такова:

- 1) перемещение и деформация поверхностей под действием переменных касательных напряжений;

- 2) процесс коррозии;
- 3) разрушение оксидных и других пленок;
- 4) обнажение чистого металла и местами схватывание;
- 5) разрушение очагов схватывания и адсорбция кислорода на обнаженных участках.

Образование оксидных пленок из металлической поверхности или продуктов изнашивания в виде оксидов изменяет характер протекания процесса, который начинает определяться не только физико-химическими свойствами материалов пары трения в исходном состоянии, но и природой оксидов и других образовавшихся химических соединений. Окислению металлов сопутствует увеличение объема оксидов. При наличии в сопряжении замкнутых контуров (например, в цилиндрических сопряжениях: гнездовой контакт – втулка, штыревой контакт – круглый стержень). Это явление приводит к местному повышению давления, что, в свою очередь, способствует повышению интенсивности изнашивания и появлению питтингов. Оксиды оказывают абразивное действие, которое зависит от прочности сцепления оксидных пленок с основным металлом, твердости оксидов и размеров их частиц в продуктах изнашивания. Твердость оксидов металлов, как правило, выше твердости чистых металлов.

Механизм изнашивания при фреттинг-коррозии в упрощенном виде показан на рис. 4.30.

Первоначальное контактирование деталей происходит в отдельных точках поверхности (рис. 4.30, *а*). При вибрации оксидные пленки в зоне фактического контакта разрушаются, образуются небольшие каверны, заполненные продуктами разрушения оксидных пленок (рис. 4.30, *б*), которые постепенно увеличиваются в размерах и сливаются в одну общую большую каверну (рис. 4.30, *в*). В ней повышается давление окисленных частиц металла, образуются трещины. Некоторые трещины сливаются, и происходит откалывание отдельных объемов металла. Частицы оксидов производят абразивное воздействие на поверхность изделия.

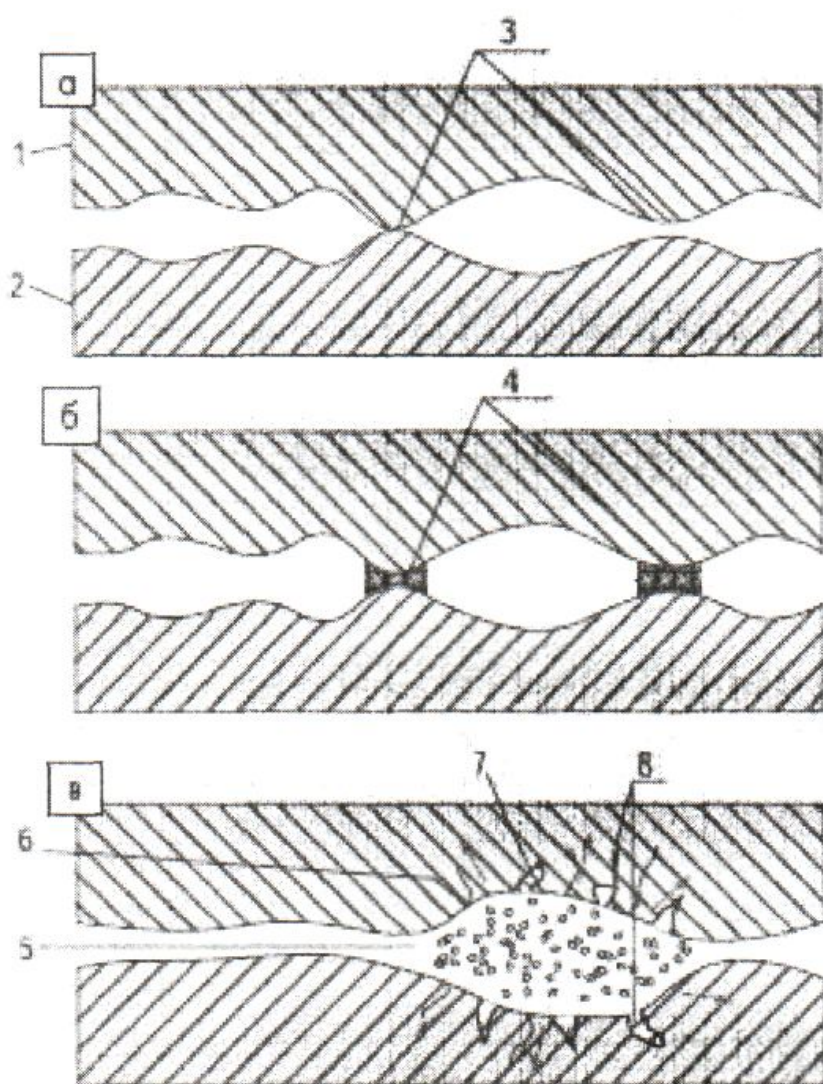


Рис. 4.30. Механизм изнашивания металлических поверхностей при фреттинг-коррозии:

- 1, 2 – контактирующие детали; 3 – точка контакта поверхностей;
- 4 – мелкие зарождающиеся каверны; 5 – общая большая каверна;
- 6 – трещины; 7 – отколовшиеся объемы металла;
- 8 – отколовшиеся частицы с твердой структурой

С увеличением давления и амплитуды относительных перемещений скорость изнашивания при фреттинг-коррозии возрастает. Этот рост при повышении давления обусловлен увеличением площади контакта, поражаемой коррозией. Повышение частоты перемещений ускоряет изнашивание, но начиная с некоторой частоты снижается активность протекающих процессов (окислительные процессы, наклеп и др.), и рост скорости изнашивания уменьшается.

Универсальных средств борьбы с фреттинг-коррозией нет или они пока не найдены. Так как взаимное микроперемещение поверхностей контактов не может быть исключено вследствие упругости материала, то для борьбы с фреттинг-коррозией следует:

- уменьшить микроперемещения;
- снизить силы трения;
- повысить твердость одного из контактов контактной пары.

При увеличении твердости одного из контактов уменьшается взаимное внедрение контактов, что снижает интенсивность изнашивания. Кроме того, продукты изнашивания в этом случае меньше по размерам и их абразивное действие слабее.

4.4.9. Коррозионная кавитация

Коррозионная кавитация наблюдается при эксплуатации гидротурбин, гребных винтов, насосов, клапанов, запорных устройств в трубопроводах. Она обусловлена нестационарностью потока жидкости, обтекающей твердое тело. Кавитация – это процесс образования и исчезновения пузырьков в жидкости. Исчезновение пузырьков сопровождается гидравлическим ударом, который и является причиной коррозионной кавитации. Возникновение пузырьков происходит в области низкого давления, а исчезновение – в области высокого давления. Таким образом, область кавитационного разрушения часто бывает значительно удалена от зоны возникновения пузырьков.

Первоначально происходит прогрессирующее разрыхление материала, приводящее к образованию многочисленных микротрещин. Затем начинается выкрашивание мелких частиц (рис. 4.31). При определенных условиях скорость коррозионной кавитации может в тысячи и даже сотни тысяч раз превосходить скорость коррозионного разрушения в той же среде. На разрушение деталей при кавитацион-

ном действии жидких коррозионных сред большое влияние оказывают состав и структура сплава и скорость потока [24].

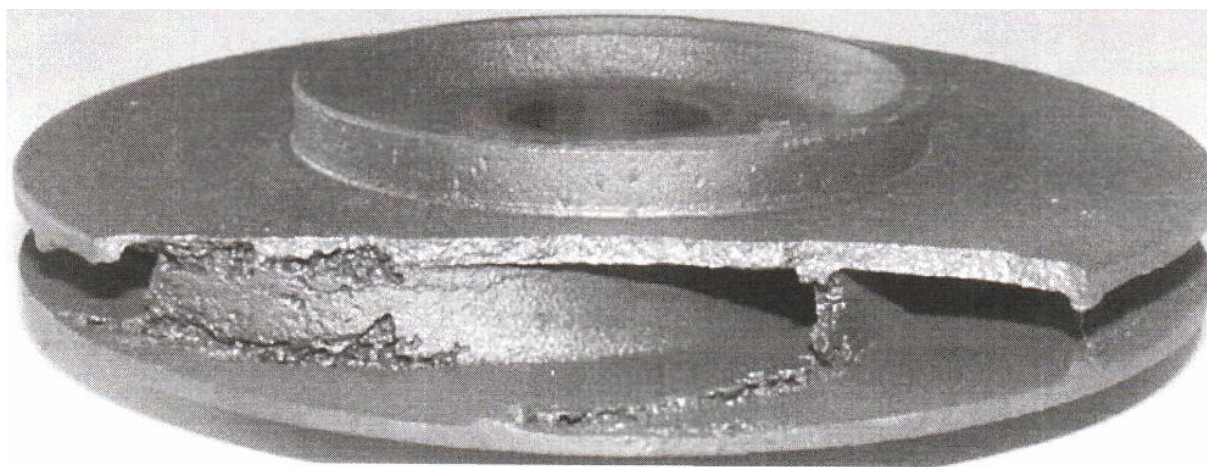


Рис. 4.31. Кавитационно-эрозионный износ рабочего колеса

4.4.10. Коррозионная эрозия

Коррозионная эрозия, или коррозионно-механический износ, – это разрушение поверхности твердого тела, в данном случае металла, вызываемое механическим истирающим воздействием другого твердого тела при одновременном действии коррозионной среды, или непосредственно истирающим действием самой коррозионной среды, содержащей или не содержащей твердые частицы (рис. 4.32).

В первом случае это явление называется также истирающей коррозией, или фреттингом. Подобные разрушения конструкций наблюдаются в разных машинах и соединениях деталей (например, в шариковых и роликовых подшипниках, зубчатых колесах и трущихся узлах даже при незначительных амплитудах взаимного перемещения на вибрирующих деталях в процессе работы). Разрушения от коррозионной эрозии также происходят, когда взвешенные твердые частицы находятся непосредственно в коррозионной среде, например, при пе-

рекачке пульпы или при трубопроводном гидротранспорте твердых порошкообразных пород.

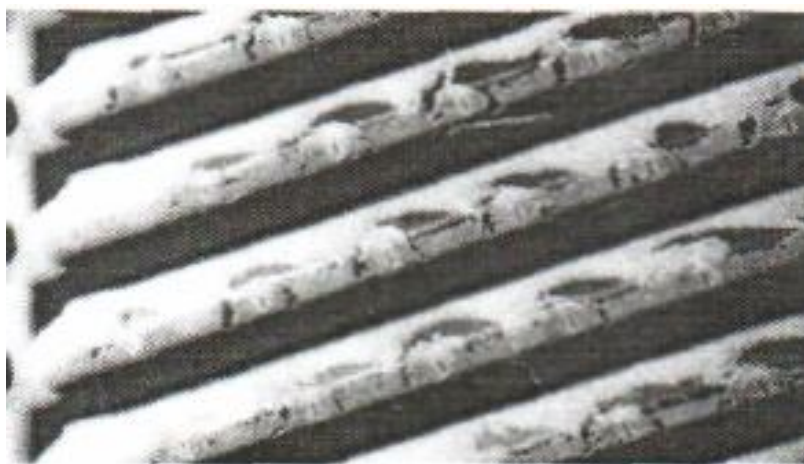


Рис. 4.32. Коррозия после эрозии в потоке жидкости

Своевременным и правильным определением причин коррозии и разумным изменением конструкции или режима эксплуатации аппарата можно уменьшить его разрушение. Эрозию на входе жидкости в аппарат можно устранить нанесением подходящей краски или обмазки. Более надежную защиту дает применение специальных насадок в местах входа жидкости. Еще более надежным мероприятием является правильная конструкция всех частей аппарата. Следует избегать резких перемен направления потока жидкости, образования зон с пониженным давлением и других факторов, способных вызвать местное понижение скорости течения жидкости.

4.5. Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений аппаратов

На практике часто приходилось наблюдать, как из-за неудачных конструктивных решений или неправильного выбора материалов и средств защиты ценнейшие аппараты и конструкции относительно быстро выходили из строя [1].

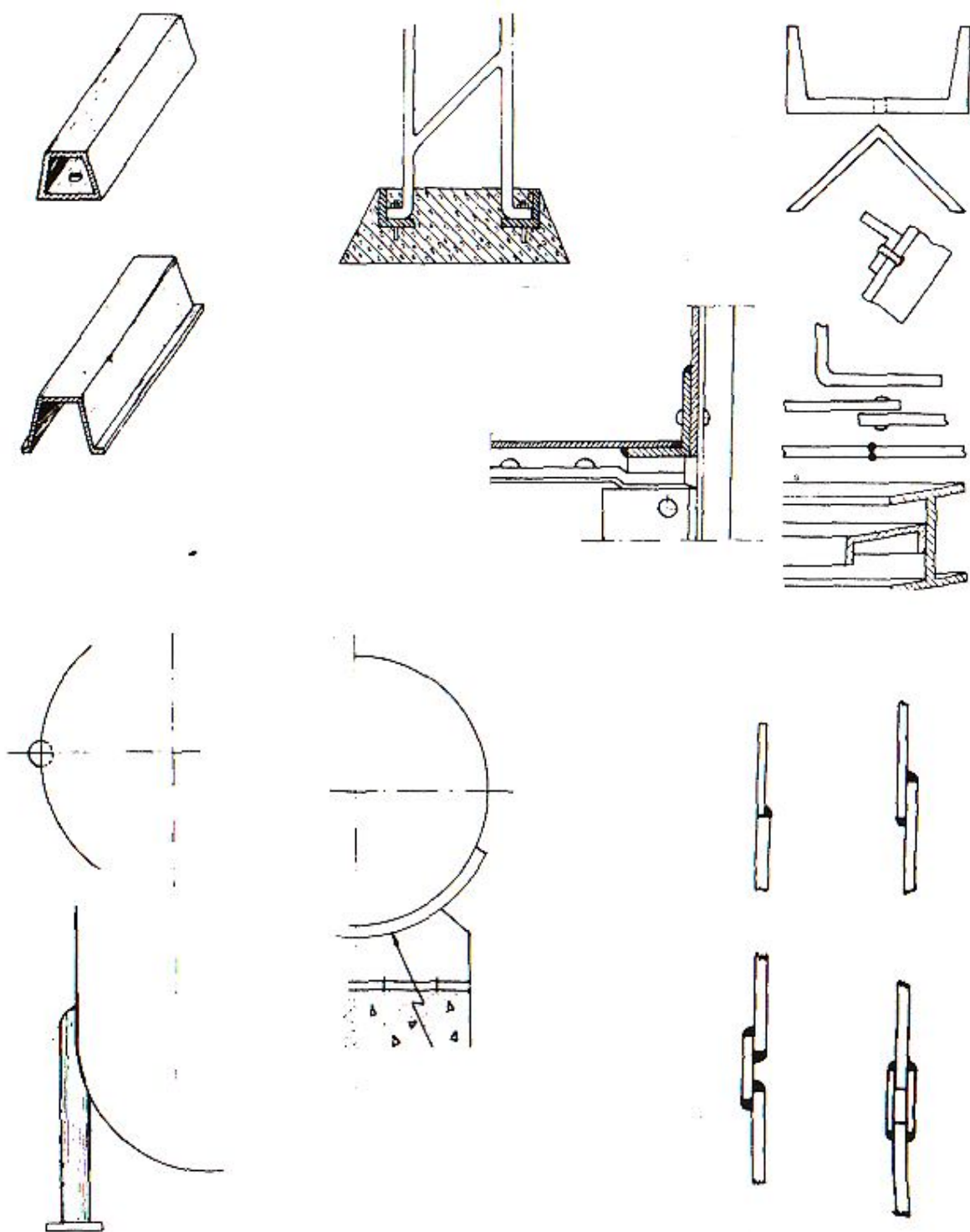


Рис. 4.33. Схема, поясняющая скопление влаги

Таким образом, при проектировании аппаратов и машин большого внимания заслуживает рациональное конструирование отдельных узлов и аппаратов. Неудачное конструирование во многих случаях может явиться причиной образования застойных зон, зазоров

(рис. 4.33), концентрации напряжений (рис. 4.34) и других явлений, способствующих возникновению и протеканию коррозии [1, 13, 24].

Вместе с тем уже на стадии проектирования можно предусмотреть такие конструктивные решения отдельных узлов аппарата, которые значительно снизят или устранят возможность возникновения процесса коррозии.

При конструировании оборудования следует обращать внимание на характер обработки поверхности металла, контакт соединительных элементов из различных материалов, режим распределения потоков теплоносителя, наличие щелей и зазоров, возможность образования застойных зон.

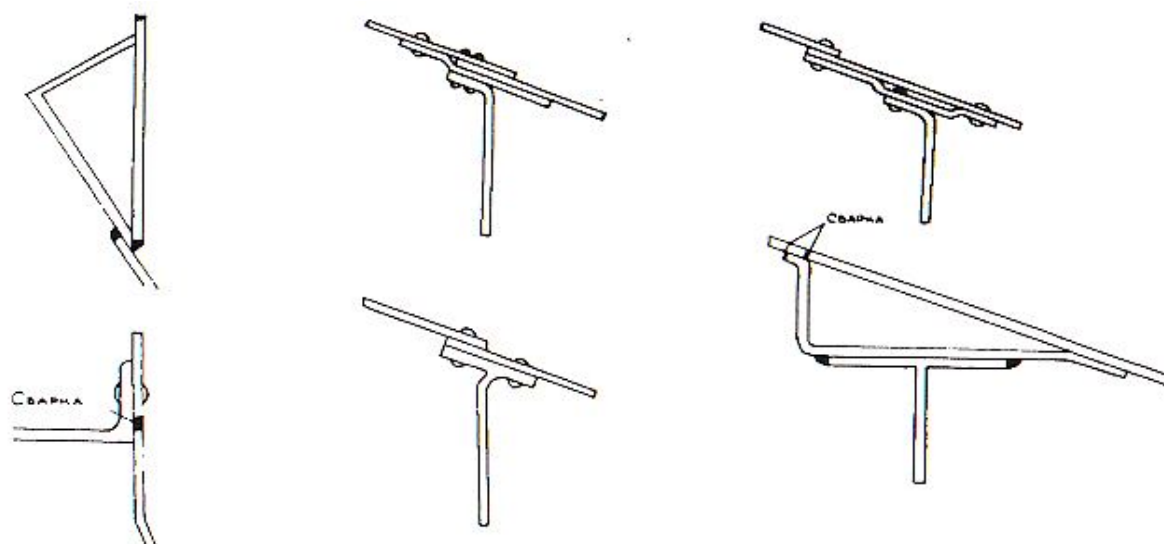


Рис. 4.34. Схема, поясняющая возникновение концентрации напряжений в конструкции

Гладкая поверхность металла имеет меньше различных дефектов в виде царапин, неровностей и т. д. На шероховатой поверхности легче скапливаются грязь, пыль и другие вещества. Металлическое оборудование и конструкции с шероховатой поверхностью в этом случае покрываются различными веществами. Если эти вещества гигроскопичны и легко впитывают влагу, то они прилипают к поверхности металла, создаются местные очаги с высокой концентрацией электролита, что способствует усиленной коррозии [1].

Если в конструируемом аппарате есть детали, выполненные из различных металлических материалов, то возникает опасность проявления контактной коррозии. В этом случае еще на стадии проектирования обязательно должны быть приняты меры по предотвращению или ослаблению этого явления. Обычно применяют один из двух возможных приемов [4].

Контактирующие детали из разнородных металлов изготавливают с различной величиной поверхности. При этом деталь с наименьшей поверхностью должна быть выполнена из более благородного металла (втулки вентиля, поршневые кольца насосов и т. д.).

Если такой способ оказывается невозможным, то детали из разных материалов должны быть изолированы друг от друга [1]. Этот способ предотвращения электрохимической контактной коррозии часто применяют при проектировании трубопроводов, в строительных конструкциях. Особое внимание при этом надо уделить свойствам прокладочного материала. Он должен быть инертным по отношению к рабочей среде, способным выдержать температурные и механические нагрузки, иметь высокую износостойкость. Особое внимание следует уделить монтажу контактных узлов. Если монтаж выполнен неаккуратно, то возможно возникновение застойных зон, щелей и других очагов усиленного развития коррозии.

Многие химические и нефтехимические процессы протекают при повышенных температурах. Коррозионные процессы в этих условиях имеют свои особенности. Чем выше температура, тем интенсивнее происходит разрушение металла. Скорость коррозии в условиях теплопереноса может изменяться до двух порядков.

Поверхность металла, соприкасающаяся с теплоносителями и хладоагентами, подвергается дополнительному коррозионному воздействию. В 92% случаев причиной отказа в работе теплообменника является коррозия теплопередающих поверхностей [13, 16].

В изотермических условиях при равенстве температур металла и технологической среды в определенном интервале температур наблюдается эффект резкого увеличения скорости коррозии пассиви-

рующихся металлов из-за снижения потенциала свободной коррозии. Металл из пассивного состояния переходит в активное. Эта температура названа предельной температурой самопассивации. В реальных условиях надо стремиться работать при таких температурах, при которых металл еще сохраняет способность к самостоятельному переходу в пассивное состояние.

При конструировании аппаратов следует предусмотреть равномерное распределение теплового потока, исключить возможность локального перегрева.

Для теплообменного оборудования наиболее распространенными являются локальные виды коррозии, такие как питтинговая, щелевая и межкристаллитная.

При проектировании конструкций должны быть обозначены места и способы сварки. При сварке металлов в зоне шва и в околошовной зоне создаются большие растягивающие напряжения. В зонах, расположенных вдоль шва, где металл нагревается выше критических температур, меняется структура металла. Это может привести к его растрескиванию.

При конструировании сварных узлов и деталей следует предусматривать ряд мер: избегать скопления швов, исключить точечную сварку, при которой особенно велика концентрация напряжений, применять местный отжиг и т. д. [16, 25].

Очень опасными в коррозионном отношении зонами в аппаратуре являются зазоры и щели [1, 13, 16, 22, 24]. В них может происходить концентрирование рабочего раствора, нарушаться аэрация, что приведет к развитию местной коррозии. С точки зрения коррозии опасны прерывистые сварные швы, в которых вследствие неплотного прилегания материала друг к другу образуются щели и зазоры, являющиеся причиной возникновения щелевой коррозии.

Образование застойных зон жидкости в аппаратах и трубопроводах сильно увеличивает возможность возникновения коррозии за счет образования макропар неравномерной аэрации.

На рис. 4.35 представлены варианты конструкций аппаратов с нижним сливом жидкости. Из них вариант «а» является наиболее неудачным, так как нижняя часть аппарата будет постоянно заполнена раствором и осадком. Наиболее удачна конструкция «в», так как она способствует быстрому и беспрепятственному удалению жидкости [24].

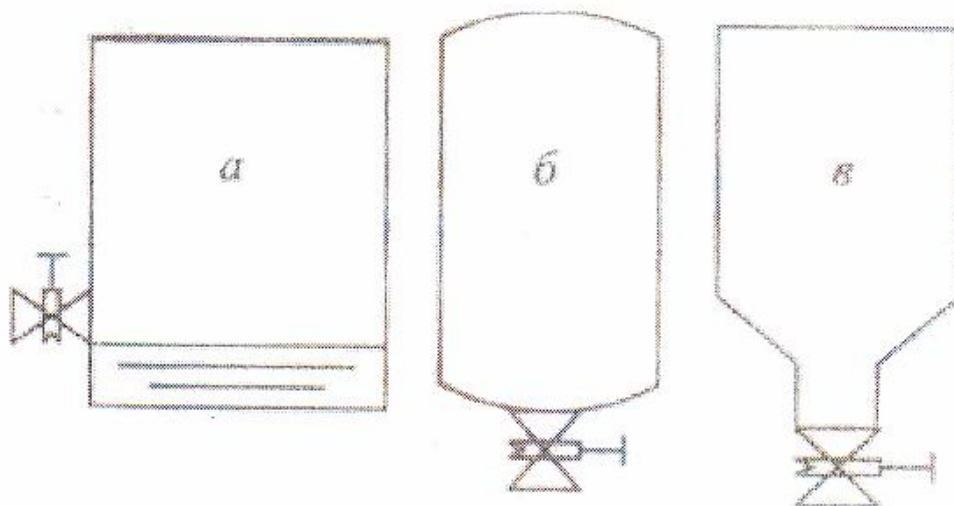


Рис. 4.35. Конструкции аппарата с нижним сливом жидкости:
а – неудачная; б – улучшенный вариант; в – удачная

4.6. Обезуглероживание стали

При высоких температурах многие технологические процессы в газовой фазе осложняются декарбюризацией или обезуглероживанием стали. Суть этого явления заключается в том, что при температурах выше 650 °С помимо образования поверхностной оксидной пленки происходит обеднение слоя металла, прилегающего к пленке, т. е. содержание углерода в поверхностных слоях стали уменьшаться (рис. 4.36) [1].

Процесс наблюдается, как правило, в окислительной атмосфере, содержащей O_2 , H_2O или CO . Он может иметь место и в среде водорода.

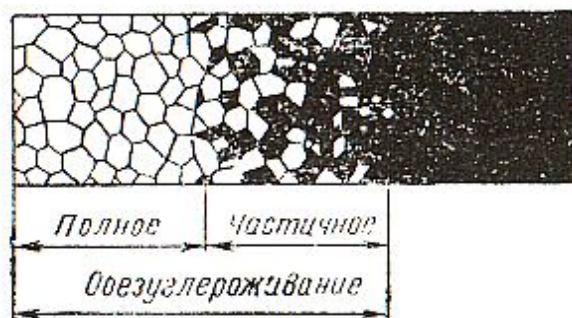
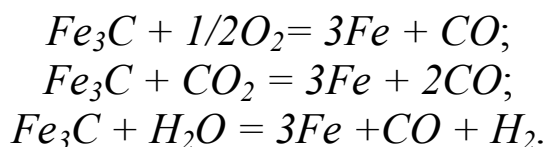


Рис. 4.36. Зоны обезуглероживания стали

В основе явления обезуглероживания лежит процесс восстановления цементита – Fe_3C [1, 24]:



При температуре 650 °С коэффициент диффузии углерода становится больше коэффициента диффузии атомов металла. В результате этого более подвижные атомы углерода диффундируют в зону реакции и реагируют с окислителем. Скорость диффузии углерода в сталь превышает скорость окисления металла.

В начальный период времени, когда защитная пленка еще не сформирована, декарбюризация обычно не наблюдается. По мере замедления окалинообразования появляется все утолщающийся слой обезуглероженной стали. При дополнительном нагреве он может достигать в глубину нескольких миллиметров.

С повышением в газовой среде содержания H_2O , CO_2 , O_2 степень декарбюризации увеличивается. Напротив, возрастание в газовой среде содержания CO и CH_4 уменьшает степень обезуглероживания [24].

Добавление в сталь алюминия и вольфрама уменьшает склонность к декарбюризации. Хром, марганец и кобальт незначительно влияют на процесс. Кремний, никель, ванадий почти не оказывают на него влияния [1, 24].

4.7. Водородная коррозия

Водородная коррозия может сопутствовать многим технологическим процессам, протекающим при температурах от 200 °С и давлениях от 30 МПа в средах, содержащих водород. Эти условия отвечают таким процессам, как гидрирование угля и нефти, синтез аммиака и метанола и др. [1].

Наблюдается два вида повреждения металла водородом: водородная хрупкость и водородная коррозия. Часто эти явления накладываются друг на друга. Если в газе присутствует аммиак, то может происходить также и азотирование металла.

При контакте азотно-водородной смеси с металлом в условиях повышенных температур и давления молекулярный водород на поверхности металла диссоциирует. Образовавшийся атомарный водород диффундирует в решетку металла и растворяется в нем. При снижении температуры из-за уменьшения растворимости водород стремится перейти в газообразное состояние внутри металла. В этом случае в металле возникают большие напряжения, приводящие к необратимой хрупкости (рис. 4.37) [24].

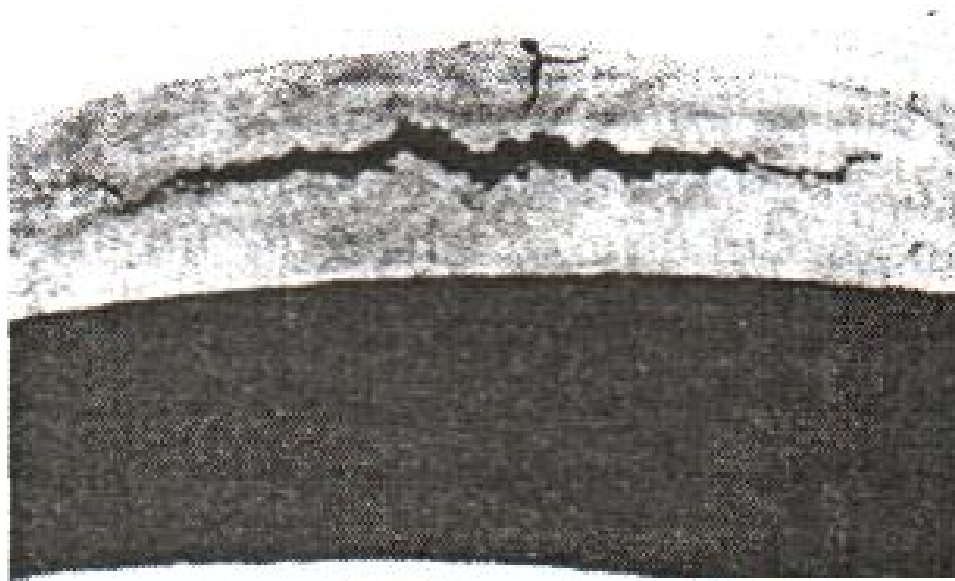


Рис. 4.37. Водородное растрескивание стенки трубопровода

Водородная коррозия является результатом химического взаимодействия водорода с карбидной составляющей стали. Внешне проявление водородной коррозии означает значительное снижение прочности стали без заметного разрушения поверхности. Появление водородной коррозии связывают с несколькими явлениями [1, 24]:

- обезуглероживание стали вследствие восстановления водородом составляющей металла – цементита Fe_3C :



- проникновение водорода внутрь стального изделия и образование там хрупкого твердого раствора водорода в железе;

- появление по границам зерен растрескивания в результате внутреннего давления из-за образования в порах CH_4 .

При температуре выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности металла параллельно с реакцией обезуглероживания протекает процесс хемосорбции водорода и его распад на атомы. Диаметр атома водорода составляет $0,1\text{ нм}$, и атом обладает большой подвижностью.

Проникая внутрь металла, атомы водорода образуют твердый раствор в железе, а также частично вступают в реакцию со свободными атомами углерода [24]:



В отличие от реакции обезуглероживания образование CH_4 происходит не на поверхности, а внутри металла. Развивается высокое внутреннее давление. На поверхности металла появляются вздутия и трещины.

Обычными конструкционными материалами в восстановительных средах являются стали 20 и 30ХМА. Они эксплуатируются до температуры $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для изделий, работающих при более высоких

температурах, в металл вводят легирующие добавки. В качестве добавок используют элементы, повышающие сопротивляемость стали обезуглероживанию, например хром, молибден, ванадий. Хром дополнительно препятствует проникновению водорода в металл (рис. 4.38) [24].

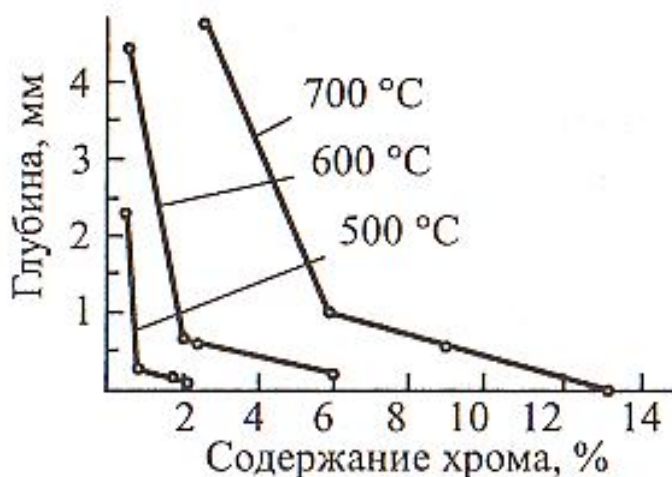
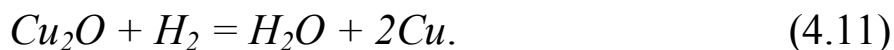


Рис. 4.38. Зависимость глубины проникновения водорода в сталь от содержания в ней хрома

Медь и медные сплавы также подвержены водородной коррозии. Это явление связано с восстановлением оксида меди Cu_2O , которая в виде включений входит в состав многих медных сплавов:



Образующиеся пары воды создают внутри металла высокое давление, что приводит к возникновению трещин и потере пластичности. Бороться с этим можно путем снижения содержания оксида меди в сплавах. При концентрации Cu_2O не более 0,01% явления водородной коррозии не наблюдается.

В условиях синтеза аммиака азото-водородо-аммиачная смесь более опасна для стали, чем чистый водород. В этом случае кроме всех видов водородной коррозии может происходить азотирование стали.

В условиях работы колонны синтеза аммиака происходит не только образование аммиака, но его частичная диссоциация на по-

верхности металла с образованием атомарного азота, который реагирует с атомами железа или легирующих элементов, образуя нитриты. В результате поверхность стали насыщается азотом и становится хрупкой [24].

С увеличением содержания хрома в сталях степень воздействия водорода и аммиака уменьшается. При содержании хрома выше 11% на поверхности стали образуется твердый и плотный нитритный слой, который препятствует диффузии азота вглубь металла [1].

4.8. Сернистая коррозия

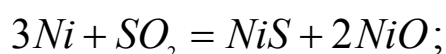
Сера и ее соединения – оксид серы (SO_2), сероводород (H_2S), меркаптаны или тиоспирты и т. д. являются достаточно агрессивными, коррозионно-активными веществами. Наиболее активным компонентом при высокотемпературной газовой коррозии является сероводород. Он даже более опасен, чем оксид серы (IV) [1].

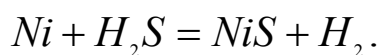
В результате коррозии черных металлов в сернистом газе при температурах 300 °С и выше образуется слоистая окалина, состоящая из FeS , FeO и Fe_3O_4 .

При температуре газа более 400 °С для деталей из чугуна характерно увеличение объема металла, достигающее 10% от начальной величины. При этом резко снижается прочность материала. Детали испытывают коробление и разрушаются. Это явление называется «ростом» чугуна и объясняется внутренним окислением металла. Максимальный рост чугуна наблюдается при 700 °С [1].

К ростоустойчивым чугунам относятся высоколегированные хромистые чугуны, карбидный чугун типа «пирофераль» и «чугаль».

Сернистый газ при высоких температурах окисляет никель с образованием окалины, толщина которой растет по параболическому закону. В состав окалины входят сульфид никеля (сернистый никель) NiS и оксид никеля NiO . Сульфид никеля может образовываться и при действии на металл сероводорода:





Стали с содержанием никеля выше 15% очень чувствительны к действию сернистого газа. В процессе окисления они теряют механическую прочность. Поэтому при работе с газовой средой, содержащей диоксид серы, при температурах до 400 °С используют углеродистые стали, а при более высоких температурах – хромистые стали.

Наибольшее применение нашли жаростойкие стали марок 4Х9СА, Х6СЮ, Х17, 0Х17Т, Х18СЮ, Х25Т и жаропрочные Х5М, Х6СМ, Х18Н12Т, Х23Н18 [24].

Сухой сернистый газ реагирует с алюминием очень медленно, поэтому алюминий используют для защиты от коррозии деталей и узлов теплообменников и контактных аппаратов.

Сухой сероводород при комнатной температуре не представляет опасности для обычных углеродистых сталей. С повышением температуры опасность сероводородной коррозии углеродистых сталей значительно увеличивается. При температуре выше 300 °С железо подвергается сильной коррозии в сероводородсодержащих газовых средах [1].

Легирование хромом в количестве более 12% повышает коррозионную стойкость при температурах до 700-800 °С. При коррозии хромистых сталей образуется окалина, наружный слой которой состоит из сульфида железа. Хром в этом слое практически отсутствует. Весь окисленный хром сосредотачивается во внутреннем слое, который и обладает защитным свойством. Хорошей химической стойкостью в атмосфере сероводорода обладают ферритные сплавы, содержащие 25-30% хрома. На рис. 4.39 видно, что скорость коррозии хромистых сталей увеличивается с ростом концентрации сероводорода в парах нефти [1, 22, 24].

Особую опасность представляет совместное присутствие сернистых соединений и других коррозионно-активных компонентов [1]. Так, в нефтяной промышленности при термической переработке сернистых нефтей особую опасность представляет смесь сероводорода и водорода при повышенных давлениях.

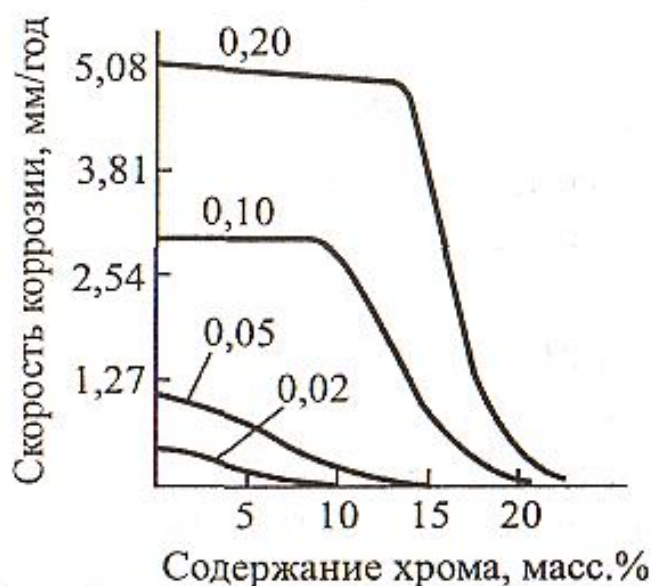


Рис. 4.39. Зависимость скорости коррозии хромистых сталей в парах нефти от содержания хрома (650 °С); (цифры на кривых обозначают содержание H_2S , %)

Хромистые стали с содержанием 4-6% хрома считаются полужаростойкими. Стали этого класса вследствие своей доступности, повышенной коррозионной устойчивости и прочности широко применяются в нефтяной промышленности для изготовления оборудования крекинг-установок. Жаростойкость этих сталей на воздухе и в топочных газах со значительным содержанием сернистых соединений при температурах 500-600 °С примерно в три раза выше жаростойкости нелегированных сталей [4].

Добавка молибдена в количествах 1,0-1,5% повышает жаростойкость и жаропрочность стали. Кремний также оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость сталей в атмосфере сероводорода. Алюминий устойчив в газовых средах, содержащих сернистые соединения. Добавка его к железу в количестве не менее 4,0% оказывает защитное действие до температуры 800 °С при сероводородной коррозии [1].

Хромистые стали, дополнительно легированные алюминием и кремнием, а также церием, таллием и кальцием [24], обладают наибольшей устойчивостью к газовой коррозии в области высоких температур (выше 700 °С) в средах, содержащих сернистые соединения.

Глава 5

КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

5.1. Материалы на основе железа

Конструкционные материалы на основе железа – стали и чугуны являются самыми распространенными конструкционными материалами как по объему их производства, так и по использованию в промышленности.

Железо существует в двух аллотропных формах: α и γ . α – железо называется ферритом, оно магнитно, имеет ОЦК решетку и стабильно при $T < 910\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T > 1401\text{ }^{\circ}\text{C}$. Устойчивая при высоких температурах форма феррита называется δ – ферритом. γ – железо имеет ГЦК решетку, не обладает магнитными свойствами и называется аустенитом. Железо (так же, как хром и марганец) относится к черным металлам. В природе оно всегда существует в окисленной форме (в виде руд), содержащей в своем составе также C , O , S , Mn , Cr , Ni и другие элементы [1, 24].

Стандартный потенциал для реакции $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ равен минус 0,44 В, а для реакции $Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$ – минус 0,036 В.

В присутствии кислорода или других окислителей железо пассивируется и его стационарный потенциал приближается к +0,1 В. Если в растворе находится ион водорода или галоидные ионы, потенциал железа сдвигается в отрицательную сторону и может достигать значений минус 0,6 В.

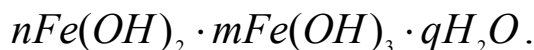
В большинстве сред, за исключением растворов минеральных кислот, при коррозии железа образуются нерастворимые продукты коррозии – ржавчина [1].

Первичный анодный процесс приводит к образованию ионов двухвалентного железа Fe^{2+} . В нейтральных растворах образуется гидроксид двухвалентного железа – $Fe(OH)_2$, растворимость которого равна $1,64 \cdot 10^{-3}$ г/л. При наличии в растворе O_2 протекает дальней-

шая реакция образования гидроксида трехвалентного железа $Fe(OH)_3$ имеющего меньшую растворимость [1, 4, 5]:



Образование ржавчины происходит в растворе в непосредственной близости от корродирующей поверхности. Ржавчина покрывает металл рыхлым слоем. Она обладает плохим сцеплением с металлической поверхностью и поэтому плохо защищает железо от коррозии. Формулу ржавчины можно записать в виде [1]



Железо не является коррозионно-стойким материалом. В атмосферных условиях скорость его коррозии в 5-10 раз превышает скорость коррозии цинка, никеля и меди.

Практически все конструкционные материалы на основе железа в тех или иных количествах содержат в своем составе углерод. При изучении фазового равновесия $Fe - C$ Д.К. Черновым были обнаружены «критические точки» (температуры) [1, 9, 14, 22, 24]:

- 770 °C – магнитное превращение (точка Кюри);
- 910 °C – превращение $\alpha \rightarrow \gamma$;
- 1401 °C – превращение $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$;
- 1534 °C – плавление;
- 3200 °C – кипение.

Поскольку растворимость самого углерода в железе низка и при превышении предела его растворимости выделяется карбид железа – цементит (Fe_3C), то, как правило, рассматривают не стабильную диаграмму состояний $Fe - C$, а метастабильную $Fe - Fe_3C$ (рис. 5.1) [24]. На диаграмме соответственно сплошными и пунктирными линиями обозначены метастабильное и стабильное равновесия.

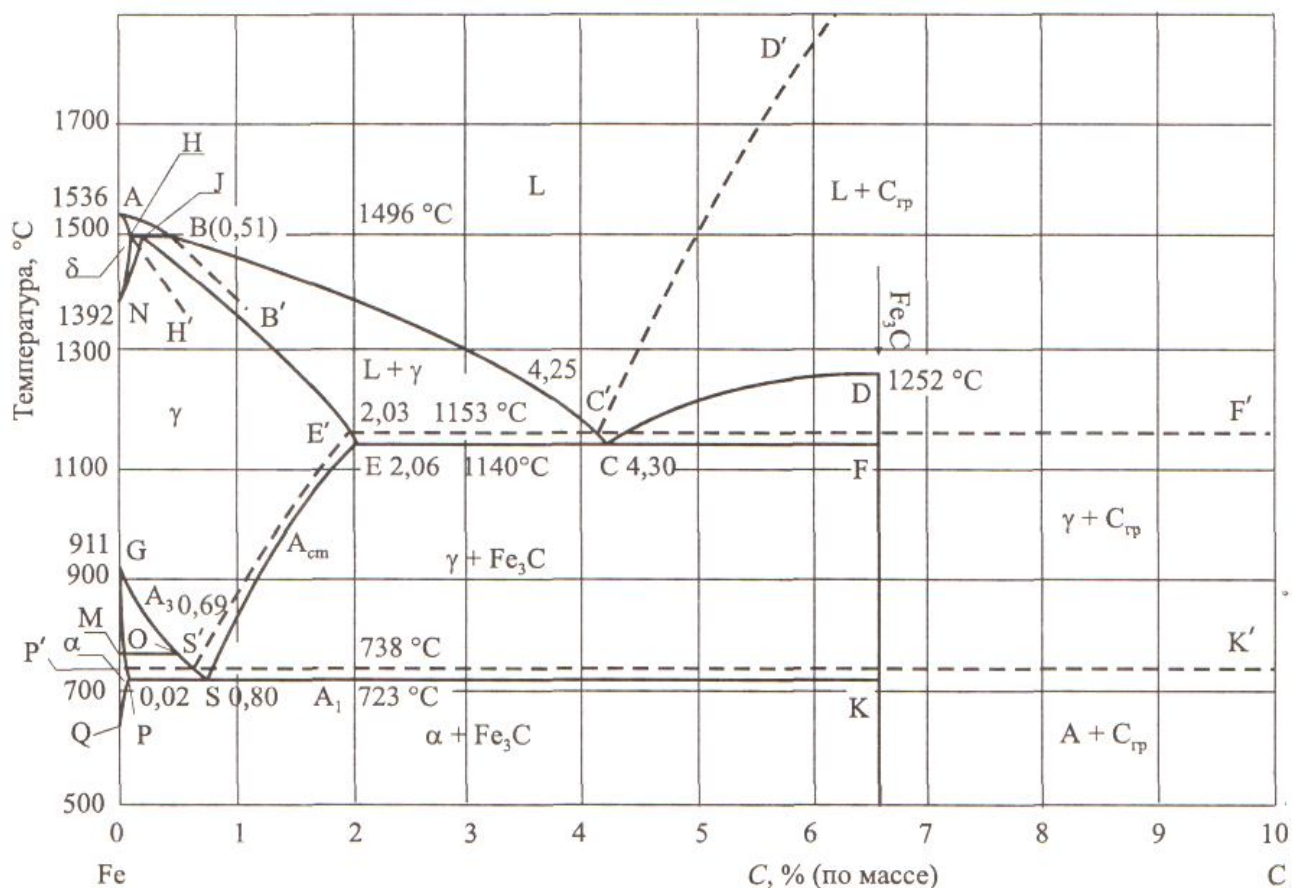


Рис. 5.1. Полная диаграмма состояния системы $Fe - C$

Сплавы системы $Fe - Fe_3C$ подразделяются на стали и чугуны в зависимости от содержания в них углерода (см. рис. 5.1). К сталям относятся сплавы, содержание углерода в которых не превышает 2,03%. Структура сталей определяется содержанием в них углерода. В момент полного затвердевания структура сталей, содержащих менее 0,1% C, чисто ферритная (δ – феррит). Полное затвердевание сталей, содержащих 0,1-0,16% C, заканчивается образованием ферритно-аустенитной структуры, содержание δ – феррита в которой изменяется от 0 (точка J) до 100% (точка H) (см. рис. 5.1) [24]. Стали с содержанием углерода 0,16-0,51% имеют ферритно-аустенитную структуру, образование которой связано с расходом в процессе охлаждения первоначально образовавшегося δ – феррита. Сплавы, содержащие 0,51-2,03% C, имеют чисто аустенитную структуру, образование которой начинается с первых моментов затвердевания жидкого металла.

Во многих нержавеющих сталях аустенит нестабилен и способен превращаться в мартенсит. Мартенсит имеет тот же состав, что и исходный аустенит, но иную «игольчатую» структуру. Прочность и твердость стали при этом повышаются, а коррозионные свойства меняются незначительно.

Чугуны имеют в своем составе более 2,03% C и подразделяются на доэвтектические ($2,03\% < C < 4,25\%$) и заэвтектические ($C > 4,25\%$). В структуру доэвтектических чугунов входят аустенит и перлит. Переохлаждения при производстве чугуна способствуют выделению в структуре сплавов не цементита, а графита, имеющего так называемую «крабовидную» форму. Чугун с аустенитно-графитовой эвтектикой (его излом имеет серый цвет) принято называть серым. В отличие от серых белые чугуны имеют светло-серый гладкий излом, а в их состав входит аустенитно-цементитная эвтектика. В заэвтектических чугунах основной структурно-фазовой составляющей является графит (или цементит) [1, 4, 24].

Кроме углерода в состав сталей всегда входят и многие другие химические элементы, как специально вводимые для придания металлу определенных свойств и называемые легирующими, так и неизбежно попадающие в металл из рудных материалов. Такие элементы называются примесными.

Примесные элементы могут образовывать с железом твердые растворы замещения или внедрения. Взаимодействуя друг с другом или с железом, примесные элементы образуют в структуре сталей неметаллические включения, такие как оксиды, сульфиды или оксидо-сульфиды, количество, химический состав и структура которых определяются технологией выплавки металла [1].

К углеродистым сталям обыкновенного качества относятся стали Ст. 1, Ст. 2, Ст. 3 и т. д., различающиеся содержанием углерода (0,15-0,45%) и механическими свойствами [24].

Маркировка качественных сталей – сталь 10, 15, 20 и т. д. соответствует среднему содержанию в них углерода (в сотых долях %). Стали с содержанием легирующих компонентов не более 3-5% объе-

динены в группу углеродистых, или низколегированных. Из них изготавливается основная масса оборудования и металлоконструкций.

Для придания сталям определенных механических свойств или коррозионной стойкости в их состав вводят легирующие элементы. Легирующие элементы образуют с железом твердые растворы, а при взаимодействии друг с другом или с примесными элементами – неметаллические включения, или избыточные фазы.

Химический состав сталей соответствует стандартам, обозначаемым для различных стран-производителей следующим образом [1, 24]:

ГОСТ – Россия (или СССР);
AISI – США;
B.S. – Великобритания;
A.F.N.O.R. – Франция;
DIN – Германия (ФРГ);
SIS – Швеция;
MSZ – Венгрия;
CSN – Чехия (Чехословакия).

Углеродистая сталь обыкновенного качества по виду поставки делится на три группы: поставляемая по механическим свойствам (А), химическому составу (Б), механическим свойствам и химическому составу (В), шесть категорий в зависимости от нормируемых показателей (1,2,3,4,5,6), подгруппы по степени раскисления (кп – кипящая; пс – полуспокойная; сп – спокойная). Деление на группы и категории отражается в шифре стали.

Углеродистая конструкционная качественная сталь маркируется цифрами 10, 15, 20 и т. д., обозначающими содержание углерода, в шифре также указывается степень раскисления. Индекс «Г» в марке углеродистой стали свидетельствует о наличии в ней марганца.

Для обозначения химического (марочного) состава сталей согласно отечественной классификации используется цифровое и буквенное обозначение [1]. Каждому из легирующих элементов присвое-

на определенная буква русского алфавита: Х – Cr; Н – Ni; М – Mo; Г – Mn; Ю – Al; Ф – W; С – Si; Т – Ti, Д – Cu; Б – Nb; А – N. За буквой, обозначающей химический элемент, следует одно- или двузначное целое число, соответствующее концентрации легирующего элемента в массовых процентах. Первые две цифры (в старых марках одна цифра) аббревиатуры, обозначающей марку стали, соответствуют концентрации углерода в сотых долях масс. %.

Низколегированные стали содержат в своем составе легирующие элементы в количестве нескольких процентов, вводимых в основном для придания сталям определенных механических или технологических свойств.

Стали, в состав которых входит хром в количестве от 12 до 30 масс. %, специально разработаны для эксплуатации в особо агрессивных условиях (ГОСТ 5632).

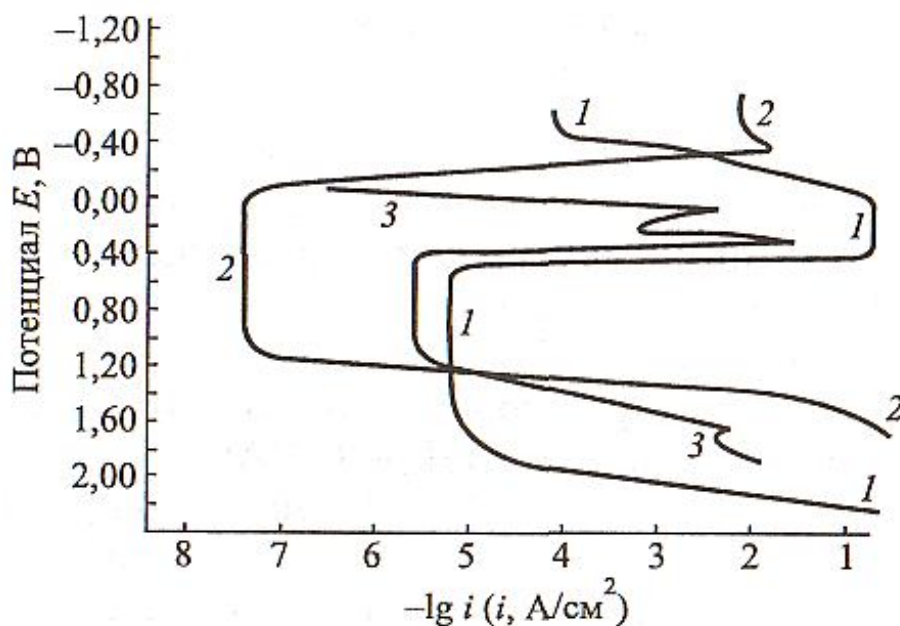


Рис. 5.2. Зависимость скорости растворения от потенциала для различных металлов в 1Н растворе H_2SO_4 :
1 – железо; 2 – хром; 3 – никель

Хром обладает высокой склонностью к пассивации в средах различной кислотности и анионного состава. Он устойчив также к питтинговой коррозии. Поляризационная кривая растворения хрома в

серной кислоте приведена на рис. 5.2 (кривая 2). Область пассивации наступает при более отрицательном потенциале, чем у железа, а критический ток пассивации примерно на два порядка меньше. Это означает, что хром обладает более высокой склонностью к пассивности, чем железо [24].

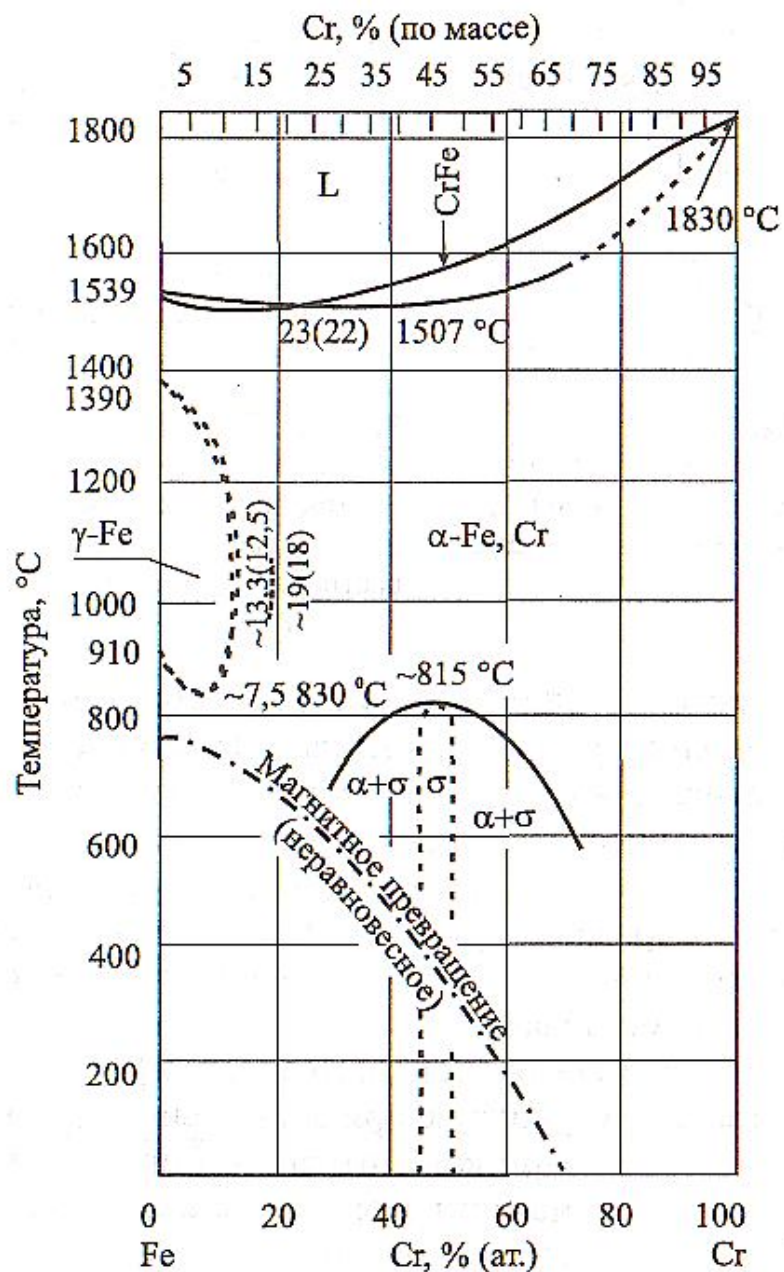


Рис. 5.3. Диаграмма состояния системы $Fe - Cr$

Железо и хром имеют одинаковый тип кристаллической решетки с близкими параметрами и дают непрерывный ряд твердых растворов

(рис. 5.3). Преобладающей твердой фазой является α – фаза (феррит). При содержании менее 11,5-12% Cr при температурах не выше 865-1400 °С существует γ – фаза (аустенит). При концентрации Cr в 20-75% при температурах не выше 800-850 °С образуется σ – фаза, которая является интерметаллическим соединением (см. рис. 5.3) [24].

При достижении содержания хрома 12% масс. характеристики питтингостойкости улучшаются (рис. 5.4) [24], при 17% масс. наблюдается второе резкое улучшение питтингостойкости. При содержании хрома 40% масс. сталь не подвергается питтинговой коррозии, как и чистый хром.

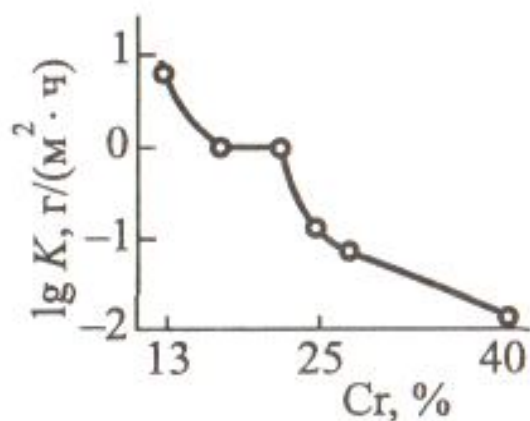


Рис. 5.4. Влияние концентрации хрома на скорость питтинговой коррозии

Основным недостатком хромистых сталей является их высокая склонность к хрупкому разрушению. Для преодоления этого недостатка коррозионно-стойкие стали легируют никелем. Благодаря высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости никель используют и как основу для изготовления коррозионно-стойких конструкционных материалов.

Никель образует с железом непрерывный ряд твердых растворов (рис. 5.5). При снижении температуры γ – твердый раствор распадается на $\alpha + \gamma$. Равновесная концентрация Ni в α – твердом растворе достигает $\sim 7,5\%$. При концентрации в сплаве $\sim 74\%$ никеля происхо-

дит образование интерметаллического соединения $FeNi_3$. Никель снижает скорость диффузии углерода в кристаллической решетке сплавов на основе железа, тем самым препятствуя выделению карбидной фазы [1, 24].

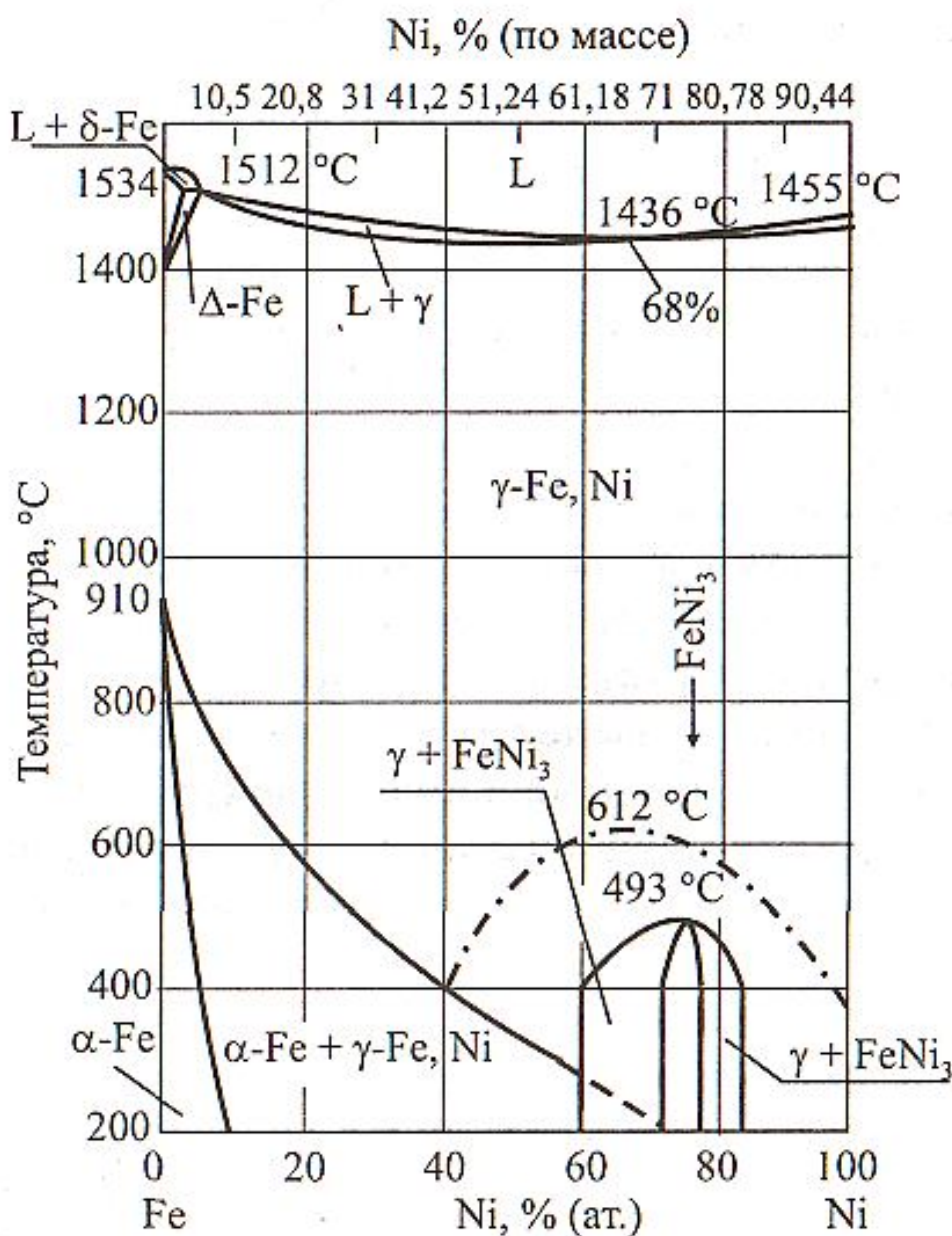


Рис. 5.5. Диаграмма состояния системы $Fe - Ni$

Введение в сталь никеля не только способствует улучшению механических свойств вследствие аустенизации структуры, но и облегчает пассивацию и повышает устойчивость пассивного состояния, в

том числе в средах, провоцирующих развитие таких локальных коррозионных процессов, как питтинговая и щелевая коррозия. Повышение коррозионной стойкости сталей вследствие легирования их никелем не связано с изменением состава и свойств пассивирующей пленки, так как никель в составе пассивирующих пленок не обнаружен. Недостатком хромоникелевых аустенитных сталей является их низкая стойкость к коррозионному растрескиванию, минимум которой приходится на наиболее широко распространенные стали типа 18Cr-8Ni. Более 70% всех производимых нержавеющей сталей являются сталями аустенитного класса, содержащими $\geq 17\%$ хрома и свыше 10% никеля [24].

Для повышения коррозионной стойкости в состав хромоникелевых нержавеющей сталей вводят молибден. Молибден улучшает пассивируемость сталей в неокислительных средах, сужая область активного растворения, и способствует существенному снижению их склонности к питтинговой и щелевой коррозии за счет затруднения питтингообразования, облегчения репассивации, снижения скорости растворения металла в очагах локальной коррозии и увеличения индукционного периода.

Молибден и вольфрам обладают ограниченной растворимостью в железе [1]. Увеличение устойчивости пассивного состояния хромоникельмолибденовых сталей объясняется вхождением молибдена в состав пассивирующих слоев. Предполагается, что при потенциалах пассивной области сталей, где молибден растворяется с образованием молибдат-ионов, происходит образование смешанных оксидов хрома и молибдена, обладающих более высокими защитными свойствами, чем оксид хрома.

Основным недостатком хромоникельмолибденовых сталей является их низкая стойкость в окислительных средах. Для придания хромистым и хромоникелевым сталям высоких прочностных характеристик их дополнительно легируют вольфрамом. Кроме улучшения механических свойств вольфрам, подобно молибдену, увеличивает кор-

розионную стойкость сталей, однако его действие оказывается не столь эффективным [4].

Углерод является необходимым легирующим элементом в сталях мартенситного класса (стали 30X13, 40X13, 95X18 и др.), где он обеспечивает высокие прочностные характеристики. В сталях других структурных типов углерод является вредной примесью, он образует карбиды хрома (типа $Cr_{23}C_6$), что снижает содержание хрома в сплаве.

Марганец в концентрациях 6-9% в комбинации с никелем обеспечивает по сравнению с хромоникелевыми сплавами более высокий предел растворимости углерода и азота, повышенную стабильность аустенита [1, 4, 24].

Азот является сильным аустенитообразующим элементом. Он очень полезен в аустенитных и аустенитно-ферритных сталях. Азот упрочняет твердый раствор сильнее, чем углерод, повышает стойкость к питтинговой коррозии, замедляет выделение карбидных и интерметаллидных фаз. Однако присутствие азота в сталях ферритного класса нежелательно, так как он отрицательно влияет на их механические свойства.

Медь, введенная в сталь, повышает ее стойкость в минеральных кислотах.

Титан и ниобий образуют карбиды TiC и NbC и тем самым удаляют углерод из твердого раствора. При их введении в сталь повышается ее стойкость к локальным видам коррозии.

Элементы S , Pb , Se вводят в сплавы для улучшения механической обрабатываемости. Al и Si повышают жаростойкость, микродобавки редких металлов (бор и цирконий) улучшают механические свойства [1, 24].

Добиться повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей можно регулированием их фазового состава. Для нержавеющей сталей это достигается предотвращением образования в их структуре карбидов хрома и марганца, что реализуется на стадиях выплавки и переплавки металла.

В зависимости от структуры коррозионно-стойкие стали подразделяются на следующие группы [1, 4, 24, 47]:

- **мартенситные** – стали, основной структурой которых является мартенсит. Это хромистые стали с 12-17% хрома, содержащие более 0,15% углерода, например 08X13, 12X13, 20X13, и некоторое количество ванадия, вольфрама, молибдена, никеля, например 30X13, 40X13, 95X18;

- **мартенсито-ферритные** – стали, структура которых представляет собой смесь двух фаз: мартенсита и не менее 10% феррита. Это хромистые стали с 13-18% хрома, в которых содержание углерода не превышает 0,15%. Сюда относятся стали типа 12X13, 15X13. В ряде случаев эти стали могут быть дополнительно легированы алюминием, титаном, никелем и кремнием, например, стали 14X17H2, 12X17;

- **ферритные** – стали, имеющие структуру феррита и не претерпевающие превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. Они содержат от 13 до 30% хрома и отличаются низким содержанием углерода (менее 0,15%), например 08X13. Иногда они дополнительно могут быть легированы титаном, ниобием, кремнием, молибденом и алюминием, например 08X17T, 08X17T1; в их число входят и суперферриты, содержащие пониженное количество C, N и O (например 015X18M2Б);

- **аустенитные** – стали, имеющие структуру аустенита и содержащие 17-22% хрома, более 10% никеля, стабилизированные или нестабилизированные титаном, ниобием, цирконием или молибденом. К ним относятся хромоникелевые стали типа X18H10T, хромоникельмолибденовые стали 03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T, хромоникельмарганцевые и хромомарганцевые стали 20X13H4Г9, 10X14АГ15, 07X21Г7АН5, высоколегированные коррозионно-стойкие сплавы на основе железа, например 03ХН28МДТ;

- **аустенито-ферритные** – стали, имеющие структуру аустенита и феррита в количестве не менее 10%, например 08X22H6T, 03X25H5AM2, 06X225H7M2Б;

– **аустенито-мартенситные** – стали, имеющие двухфазную аустенитно-мартенситную структуру. Они содержат 12-18% хрома, 4-9% никеля, добавки алюминия и молибдена. К ним относится также ряд сталей на основе системы железо-углерод-хром-марганец, например 09X15H8Ю, 08X13H8Д2ТМ.

Химический состав наиболее распространенных сталей этого класса приведен в табл. 5.1, а в табл. 5.2 представлен состав некоторых зарубежных хромистых нержавеющей сталей

Таблица 5.1

Химический состав некоторых сталей

| Сталь | Химический состав (содержание элементов не более), масс. %* | | | | | | |
|--|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | <i>C</i> | <i>Cr</i> | <i>Ni</i> | <i>Si</i> | <i>Mn</i> | <i>Ti</i> | Прочие |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Стали ферритного класса | | | | | | | |
| 08X13 | ≤ 0,08 | 12–14 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 12X17 | ≤ 0,12 | 16–18 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 08X17Т | ≤ 0,08 | 16–18 | – | 0,8 | 0,8 | 0,8 | – |
| 15X25Т | ≤ 0,15 | 24–27 | – | 1,0 | 0,8 | 0,9 | – |
| 15X28 | ≤ 0,15 | 27–30 | – | 1,0 | 0,8 | – | – |
| Стали ферритно-мартенситного класса | | | | | | | |
| 12X13 | 0,09–0,15 | 12–13 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 14X17H2 | 0,14–0,17 | 16–18 | 1,5–2,5 | 0,8 | 0,8 | – | – |
| Стали мартенситного класса | | | | | | | |
| 20X13 | 0,16–0,25 | 12–14 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 30X13 | 0,26–0,35 | 12–14 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 40X13 | 0,36–0,45 | 12–14 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 25X13H2 | 0,20–0,30 | 12–14 | 1,5–2,0 | 0,8 | 0,8–1,2 | – | – |
| 20X17H2 | 0,17–0,25 | 16–18 | 1,5–2,5 | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 95X18 | 0,90–1,0 | 17–19 | – | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 09X16H4Б | 0,05–0,13 | 15–18 | 3,5–4,5 | 0,6 | 0,5 | – | 0,1–0,2 Nb |
| Стали аустенитно-мартенситного класса | | | | | | | |
| 20X13H4Г9 | 0,15–0,30 | 12–14 | 3,7–4,7 | 0,8 | 8–10 | – | – |
| 09X15H8Ю | ≤ 0,09 | 14–16 | 7,0–9,4 | 0,8 | 0,8 | – | Al0,7 – 1,3 |
| 07X16H6 | 0,05–0,09 | 16–18 | 5,0–8,0 | 0,8 | 0,8 | – | – |
| 08X17H5M3 | 0,06–0,10 | 16–18 | 4,5–5,5 | 0,8 | 0,8 | – | Mo3,0 – 3,5 |
| 09X17H7Ю | ≤ 0,09 | 16–18 | 7,0–8,0 | 0,8 | 0,8 | – | Al0,5 – 08 |
| 09X17H7Ю1 | ≤ 0,09 | 16–18 | 6,5–7,5 | 0,8 | 0,8 | – | Al0,5 – 08 |

Окончание табл. 5.1

| | | | | | | | |
|---|-----------|-------|---------|--------|--------|---------|----------------------|
| 06X16H7M2Ю | ≤ 0,09 | 15–17 | 6,5–7,5 | 0,7 | 0,7 | – | <i>Al</i> 0,5 – 1,0 |
| 03X14H7B | ≤ 0,09 | 14–15 | 6,0–7,2 | 0,7 | 0,7 | – | <i>W</i> 0,4 – 0,8 |
| Стали аустенитно-ферритного класса | | | | | | | |
| 08X22H6T | ≤ 0,08 | 21–23 | 5,3–6,3 | ≤ 0,08 | ≤ 0,8 | 0,65 | – |
| 12X21H5T | 0,09–0,14 | 20–22 | 4,8–5,8 | ≤ 0,08 | ≤ 0,8 | 0,2–0,5 | – |
| 08X21H6M2T | ≤ 0,08 | 20–22 | 5,5–6,5 | ≤ 0,08 | ≤ 0,8 | 0,2–0,4 | <i>Mo</i> 1,8 – 2,5 |
| 08X18Г8H2T | ≤ 0,08 | 17–19 | 1,8–2,8 | ≤ 0,08 | 7–9 | 0,2–0,5 | – |
| Стали аустенитного класса | | | | | | | |
| 08X10H20T2 | ≤ 0,08 | 10–12 | 18–20 | ≤ 0,08 | ≤ 2,0 | 1,5–2,5 | <i>Al</i> ≤ 1,0 |
| 10X14Г14H3 | 0,09–0,14 | 12–14 | 2,8–3,5 | ≤ 0,8 | 13–15 | – | – |
| 10X14Г14H3T | ≤ 0,1 | 13–15 | 2,8–4,5 | ≤ 0,8 | 13–15 | 0,6 | – |
| 10X14AГ15 | ≤ 0,1 | 13–15 | – | ≤ 0,8 | 14–16 | – | <i>N</i> 0,15 – 0,25 |
| 12X17Г9AH4 | ≤ 0,12 | 16–18 | 3,5–4,5 | ≤ 0,8 | 8–10,5 | – | <i>N</i> 0,15 – 0,25 |
| 08X17H13M2T | ≤ 0,08 | 16–18 | 12–14 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 0,7 | <i>Mo</i> 2 – 3 |
| 10X17H13M2T | ≤ 0,1 | 16–18 | 12–14 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 0,7 | <i>Mo</i> 2 – 3 |
| 12X18H9 | ≤ 0,12 | 17–19 | 8–10 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | – | – |
| 12X18H9T | ≤ 0,12 | 17–19 | 8–10 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 0,8 | – |
| 04X18H10 | ≤ 0,04 | 17–19 | 8–10 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | – | – |
| 08X18H10T | ≤ 0,08 | 17–19 | 8–10 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 0,7 | – |
| 12X18H10T | ≤ 0,12 | 17–19 | 8–10 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 0,8 | – |
| 03X18H12 | ≤ 0,03 | 17–19 | 11–13 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | – | – |
| 12X18H12T | ≤ 0,12 | 17–19 | 11–13 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 0,7 | – |

* – Сера и фосфор не более: *S* – 0,025% и *P* – 0,035%

Таблица 5.2

Некоторые зарубежные хромистые нержавеющие стали

| Марка стали | Номер USN | Химический состав, масс. % | | | | | | |
|----------------------------|--------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------------------------|---------------|
| | | <i>C</i> | <i>Cr</i> | <i>Ni</i> | <i>Mo</i> | <i>N</i> | <i>Ti</i> | Прочие |
| Стали ферритного класса | | | | | | | | |
| 405 | S40500 | <0,15 | 13 | — | — | — | — | 0,2 <i>Al</i> |
| 406 | — | <0,15 | 13 | — | — | — | — | 4 <i>Al</i> |
| 409 | S40900 | <0,08 | 11 | 0,5 | — | — | 6 · <i>C</i> _{min} | — |
| 430 | S43000 | <0,12 | 16 | — | — | — | — | — |
| 18SR | — | 0,05 | 18 | 0,5 | — | — | 0,4 | 2,0 |
| 18 <i>Cr</i> – 2 <i>Mo</i> | — | — | 18 | — | 2,0 | — | — | <i>Al</i> |
| 446 | S44600 | <0,2 | 25 | — | — | 0,25 | — | — |

| | | | | | | | | |
|---|--------|-------|-------|------|------|--------|--------------------|-------------------------|
| E-Brite 26-1 | – | <0,01 | 26 | – | 1,0 | <0,015 | – | 0,1Nb |
| 29Cr – 4Mo | – | <0,01 | 29 | – | 4,0 | <0,2 | – | – |
| Стали мартенситного класса | | | | | | | | |
| 403 | S40300 | <0,15 | 12 | – | – | – | – | – |
| 410 | S41000 | <0,15 | 12,5 | – | – | – | – | – |
| 416 | S41600 | <0,15 | 13 | – | 0,6 | – | – | – |
| 422 | S42200 | 0,2 | 12,5 | 0,75 | 1,0 | – | – | 1,0W, 0,22V |
| H-46 | – | 0,12 | 10,75 | 0,5 | 0,85 | 0,07 | – | 0,2V, 0,3Nb |
| Moly Ascology | – | 0,14 | 12,0 | 2,4 | 1,8 | 0,05 | – | 0,35V |
| Greek Ascology | – | 0,15 | 13,0 | 2,0 | – | – | – | 3,0W |
| Jethe M-152 | – | 0,12 | 12,0 | 2,5 | 1,7 | – | – | 0,3V |
| 431 | S43100 | <0,2 | 16,0 | 2,0 | – | – | – | – |
| Дисперсионно-твердеющие мартенситные стали | | | | | | | | |
| Custom 450 | – | <0,05 | 15,5 | 6,0 | 0,75 | – | – | 1,5Cu |
| Custom 455 | – | 0,03 | 11,75 | 8,5 | – | – | 1,2 | 2,5Cu, 0,3Nb |
| 15-5PH | S15500 | 0,07 | 15,0 | 4,5 | – | – | – | 3,5Cu, 0,3Nb |
| Стали аустенитного класса | | | | | | | | |
| 304 | S30400 | <0,08 | 19,0 | 10,0 | – | – | – | – |
| 304L | S30403 | <0,03 | 19,0 | 10,0 | – | – | – | – |
| 304N | S30451 | <0,08 | 19,0 | 9,25 | – | 0,13 | – | – |
| 309 | S30900 | <0,2 | 23,0 | 13,0 | – | – | – | – |
| 310 | S31000 | <0,25 | 25,0 | 20,0 | – | – | – | – |
| 316 | S31600 | <0,08 | 17,0 | 12,0 | 2,5 | – | – | – |
| 316L | S31603 | <0,03 | 17,0 | 12,0 | 2,5 | – | – | – |
| 316N | S31651 | <0,08 | 17,0 | 12,0 | 2,5 | 0,13 | – | – |
| 317 | S31700 | <0,08 | 19,0 | 13,0 | 3,5 | – | – | – |
| 321 | S32100 | <0,08 | 18,0 | 10,0 | – | – | $5 \cdot C_{\min}$ | – |
| 347 | S34700 | <0,08 | 18,0 | 11,0 | – | – | – | $10 \cdot C_{\min}, Nb$ |
| 19-9DL | K63198 | 0,3 | 19,0 | 9,0 | 1,25 | – | 0,3 | 0,4Nb, 1,25W |
| 19-9DX | K63199 | 0,3 | 19,2 | 9,0 | 1,5 | – | 0,55 | 1,2W |
| 17-14CuMn | – | 0,12 | 16,0 | 14,0 | 2,5 | – | 0,3 | 3,0Cu |
| 202 | S20200 | 0,09 | 18,0 | 5,0 | – | 0,1 | – | 8,0Mn |
| 216 | S21600 | 0,05 | 20,0 | 6,0 | 2,5 | 0,35 | – | 8,5Mn |
| 21-6-9 | S21900 | <0,04 | 20,25 | 6,5 | – | 0,3 | – | 9,0Mn |
| Nitronic 32 | – | 0,1 | 18,0 | 1,6 | – | 0,24 | – | 12,0Mn |
| Nitronic 33 | – | <0,08 | 18,0 | 3,0 | – | 0,3 | – | 13,0Mn |

5.2. Материалы на основе цветных металлов и сплавов

В промышленности наряду с легированными сталями нашли широкое применение и другие материалы, например алюминий, цинк, свинец, медь и др.

5.2.1. Алюминий и его сплавы

Алюминий и его сплавы занимают одно из первых мест по производству и потреблению.

Температура плавления – 658 °С, хорошо поддается сварке, прокатке, ковке и другим механическим операциям. Механические свойства алюминия невысоки и в значительной степени зависят от характера термической обработки.

Стандартный электродный потенциал алюминия равен –1,66 В, т. е. он является достаточно активным металлом. Однако алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах благодаря склонности к пассивированию.

В случае равномерного разрушения алюминия скорость коррозии определяют по уменьшению его массы после удаления продуктов коррозии (табл. 5.3) [24].

Таблица 5.3

Шкала коррозионной стойкости алюминия и его сплавов

| Балл | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------------------|--------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------|-------------|-----------|
| Уменьшение массы, г/м ² ·ч | менее 0,0003 | 0,0003 0,0015 | 0,0015 0,0030 | 0,003 0,015 | 0,015 0,031 | 0,031 0,154 | 0,154 0,31 | 0,31 1,54 | 1,54 3,1 | Более 3,0 |

В пассивном состоянии поверхность алюминия покрыта пленкой, состоящей из Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot H_2O$, толщиной от 5 до 100 нм в зависимости от условий эксплуатации. Пленка на алюминии обладает хорошим сцеплением с металлом и удовлетворяет требованию сплошности. Поэтому коррозионная стойкость алюминия во многом определяется величиной pH раствора (рис. 5.6) [24]. Пленка на алюминии образуется при $pH = 3-9$. Алюминий стоек в атмосферных условиях и

в средах, содержащих H_2S , SO_2 , NH_3 . Стойкость алюминия высока в растворах солей, обладающих окислительными свойствами, таких как хромокислые и азотнокислые. Поэтому алюминий применяют в производстве аммиачной селитры и капролактама.

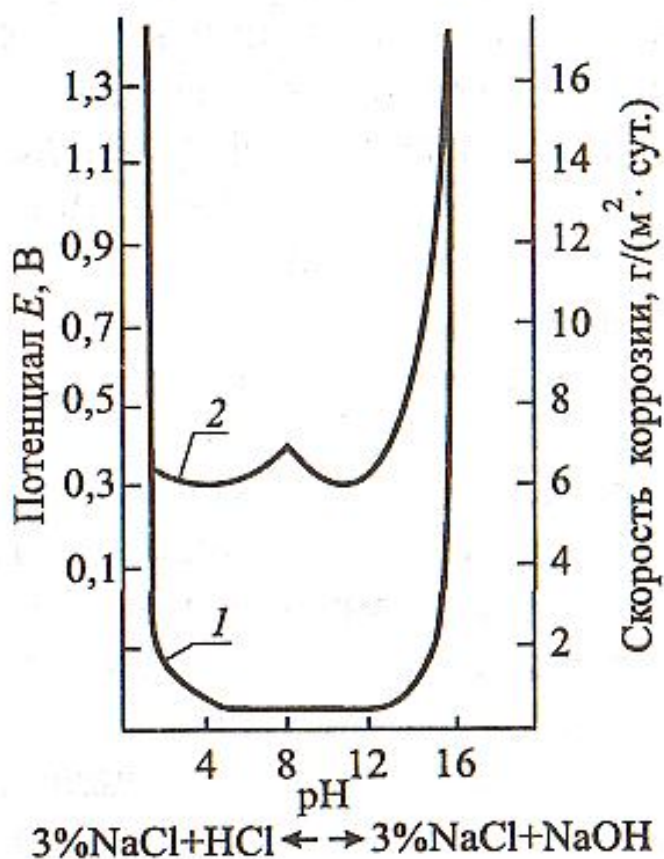


Рис. 5.6. Зависимость скорости коррозии за 24 часа (1) и электродного потенциала (2) алюминия от pH хлоридного раствора

Коррозионная стойкость алюминия велика в концентрированных растворах азотной и серной кислот, которые обладают высокими окислительными свойствами.

Коррозионная стойкость алюминия во многом зависит от наличия в его составе примесей [24]. При необходимости применения алюминия с максимальной коррозионной устойчивостью для изготовления химической аппаратуры и плакирующего материала следует использовать алюминий высокой чистоты, например, марки АВ1 и АВ2 с содержанием алюминия 99,90% и 99,85% соответственно, или, в ме-

нее ответственных случаях, марки А00 и А0 с содержанием алюминия 99,7% и 99,6%.

Сплавы алюминия [24]:

- **дюралюмины** – содержат: (2,0-7,0)% *Cu*; (0,4-1,8)% *Mg*; (0,3-0,9)% *Mn*, марки Д1, Д6, Д8, Д16, Д20;

- **силумины** – имеют состав: (0,8-13,0)% *Si*; (0,2-4,5)% *Cu*; (0,5-13)% *Mg* (марки АЛ11, АЛ13, АЛ20, АЛ25).

Дюралюминий обладает высокой механической прочностью и низкой коррозионной устойчивостью. Его применяют в химической промышленности, защищая от коррозии плакированием чистым алюминием.

Силумины обладают хорошими литейными свойствами и коррозионной стойкостью в окислительных средах. Их поверхностный защитный слой состоит из Al_2O_3 и SiO_2 . Однако эти пленки разрушаются в щелочах и в плавиковой кислоте.

Добавление марганца или магния в алюминиево-медный сплав улучшает его механическую прочность и коррозионную устойчивость. Эти сплавы марки АМц и АМг (магналин) содержат от 4 до 12% *Mg*, до 1% *Mn* и иногда 0,1% *Ti*, сочетают в себе высокие механические и противокоррозионные свойства.

Сплавы на основе алюминия нестойки при контакте со многими металлами и сплавами. Особенно опасен контакт с медью и ее сплавами, а также с железом и сплавами на его основе [24].

5.2.2. Магний и его сплавы

Магний и его сплавы используются как конструкционный материал в авиастроении и при изготовлении протекторов.

Стандартный потенциал реакции равен $-2,37$ В. Способность к пассивации у магния велика, но ниже, чем у алюминия [24].

Магний неустойчив в кислотах, особенно при повышенных концентрациях. Исключение составляют хромовая и плавиковая кисло-

ты. Он неустойчив в органических кислотах, в нейтральных солевых растворах и даже в чистой воде.

Коррозия магния протекает с водородной деполяризацией. Поэтому даже незначительное загрязнение магния металлами, имеющими низкое водородное перенапряжение (такими как *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cu*), сильно понижает его коррозионную устойчивость.

При повышенных температурах магний легко окисляется на воздухе. Окисление жидкого магния идет с ускорением, и может произойти самовозгорание. Добавка в магний 0,001-0,01% бериллия значительно увеличивает его жаропрочность и позволяет поднять рабочую температуру с 680 до 800 °С [24].

Широкое применение нашли магниевые сплавы, используемые в качестве протекторов для защиты стальных конструкций в почвенных и морских условиях, а также при защите от коррозии резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов.

5.2.3. Медь и медные сплавы

Медь – тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатывается в тонкие листы, хорошо проводит теплоту и электрический ток.

Стандартный электродный потенциал медного электрода составляет $E_{Cu/Cu^{2+}} = +0,337$ В и $E_{Cu/Cu^{+}} = +0,52$ В. Обычно при коррозии медь переходит в раствор с образованием Cu^{2+} . Коррозионный процесс меди не может протекать с водородной деполяризацией [1, 24].

В растворах комплексообразователей, окислителей или при продувании через растворы кислорода или воздуха скорость окисления меди существенно увеличивается.

Такие кислоты, как азотная и хромовая, вызывают коррозию меди и медных сплавов.

Способность к пассивированию у меди выражена слабо. В атмосферных условиях медь устойчива, на ее поверхности создаются защитные слои типа $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ [24].

Более 50% меди используется в электротехнической промышленности, 30-40% идет на производство сплавов, а остальная часть – на изготовление теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов.

Медь имеет температуру плавления 1083 °С и не является жаростойким материалом. Однако в некоторых конструкциях она эксплуатируется при повышенных температурах.

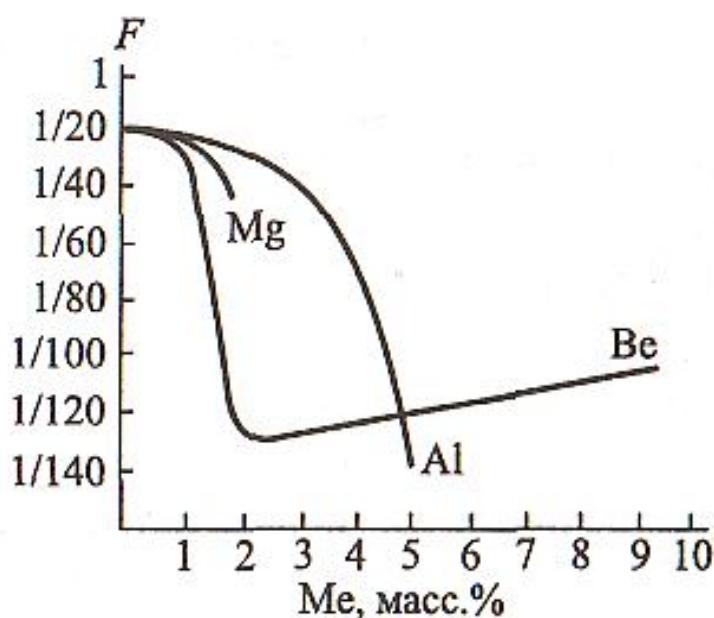


Рис. 5.7. Влияние добавок магния, бериллия и алюминия на скорость окисления меди на воздухе при 800 °С:

F – отношение скорости окисления сплава
к скорости окисления чистой меди

Легирование меди другими компонентами может существенно изменить скорость газовой коррозии сплава. Наиболее сильно повышается стойкость меди к газовой коррозии при легировании ее бериллием (до 2,5%), магнием (до 5%) и алюминием (до 5%) (рис. 5.7) [24]. Для работы при высоких температурах (до 900 °С) применяют алюминиевые (до 10% Al) и бериллиевые бронзы.

Наиболее распространенными медными сплавами являются латуни и бронзы.

Латуни – это сплавы меди с цинком (до 45% *Zn*). Специальные латуни дополнительно легируют *Si*, *Al*, *Ni*, *Cr*, *Mn* и др.

Латуни широко применяются в качестве материала для труб конденсаторов в паросиловых установках.

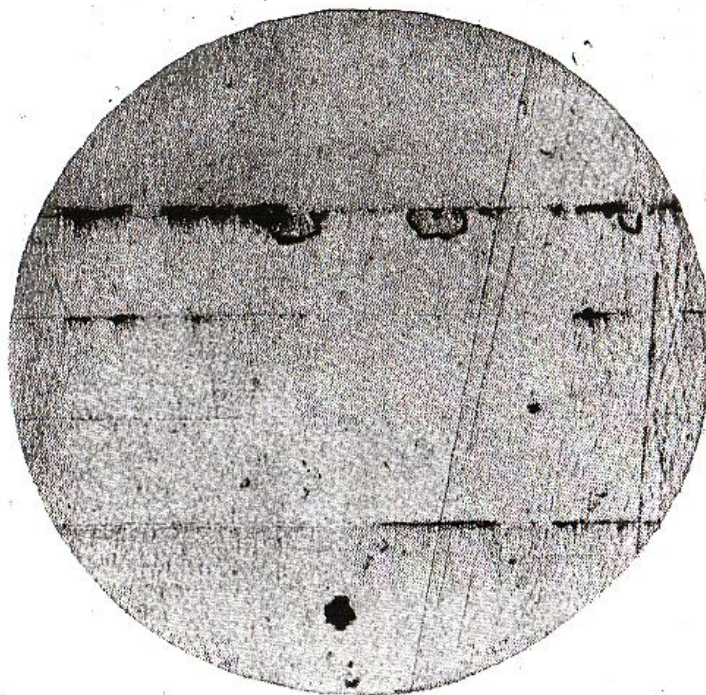


Рис. 5.8. Обесцинкование листовой латуни вследствие коррозии в воде

Для простых латуней характерен вид коррозии, который называется обесцинкованием (рис. 5.8). Латунь на отдельных участках поверхности подвергается специфическому разрушению, в результате которого возникает рыхлый слой меди. Вначале в раствор переходят одновременно цинк и медь. Затем ионы меди вторично выделяются из раствора, а образовавшийся осадок меди, выполняя роль добавочного катода, ускоряет электрохимическую коррозию латуни. В результате в раствор переходят ионы цинка, и с течением времени коррозия распространяется так глубоко, что приводит к образованию сквозных повреждений. Если обесцинкования не происходит, то скорость разрушения латуней в морской воде невелика и составляет 0,008-0,01 мм/год [24].

Для уменьшения обесцинкования латуней сплав дополнительно легируют оловом, никелем, алюминием, а чаще всего – мышьяком в количестве 0,001-0,012%.

Латуни в условиях эксплуатации склонны к коррозионному растрескиванию. Это явление наблюдается в атмосфере при наличии аммиака или сернистого ангидрида, а также в растворах, содержащих аммиак, комплексные аммиачные или цианистые соли. Дополнительное легирование латуней небольшими добавками кремния (0,5%) повышает их стойкость к коррозионному растрескиванию. Кремнистые латуни, содержащие не более 1% *Si* при 20% *Zn*, обладают хорошими механическими и технологическими свойствами [4, 24].

Для изготовления теплохимических аппаратов чаще всего применяют латуни марок ЛМц58-2 с содержанием марганца 1-2% и ЛО70-1 с содержанием олова 1-1,5%. Латунь ЛО70-1 стойка в морской воде, поэтому ее называют «морской латунью» или «адмиралтейским металлом».

Бронзами называют сплавы меди с оловом, а также с алюминием, кремнием, марганцем и т. д.

Оловянистые бронзы содержат не более 13,8% *Sn*, чаще 8-10% *Sn*. Оловянистые бронзы имеют хорошую коррозионную устойчивость в разбавленных минеральных неокислительных кислотах, в морской воде, в щелочных растворах.

Алюминиевые бронзы содержат до 9-10% *Al* и имеют однофазную структуру. Эти бронзы стойки в разбавленных растворах кислот, в том числе в соляной, фосфорной, уксусной, лимонной и многих других. Особенно высокой коррозионной стойкостью отличается алюминиевая бронза с содержанием 9,8% *Al* и алюминиевая бронза, содержащая дополнительно 4,0% железа (Бр. АЖ9-4).

Кремнистые бронзы могут содержать до 15% кремния, но только при содержании кремния до 3-4% сплав имеет структуру твердого раствора [24].

В химической промышленности применяются кремнистые бронзы, дополнительно легированные марганцем (Бр. КМц3-1) и никелем (Бр. КН1-3). Они используются для изготовления аппаратуры, работающей под давлением, а также для реакторов взрывоопасных веществ.

5.2.4. Никель и его сплавы

Стандартный электродный потенциал никеля равен $-0,25$ В. Никель обладает способностью к пассивации, что объясняет его повышенную коррозионную устойчивость (табл. 5.4) [24].

Таблица 5.4

Шкала коррозионной стойкости никеля и его сплавов

| Балл | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------------|--------------|--------|-------|------|------|-----|-----|-----|------|
| Уменьшение массы, г/м ² ·ч | менее 0,0001 | 0,0001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 5,0 |
| | 0,0001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 5,0 | 10,0 |

Никель характеризуется прочностью, тугоплавкостью (температура плавления 1455 °С), пластичностью, способностью к механической обработке.

В неокисляющих, разбавленных кислотах HCl (до 15%), H_2SO_4 (до 70%), в ряде органических кислот никель достаточно устойчив. Коррозия никеля чаще всего протекает с кислородной деполяризацией. Поэтому большое влияние на скорость коррозии никеля оказывает присутствие кислорода или воздуха, перемешивание, наличие окислителей [24].

Никель обладает высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах во многих органических средах, в том числе в жирных кислотах, спиртах. Поэтому из никеля изготавливают аппаратуру для пищевой промышленности.

Особым свойством никеля является его устойчивость к щелочам всех концентраций и температур. Никель является лучшим материалом при изготовлении аппаратов для выпарки и плавления щелочей.

Как конструкционный материал никель находит ограниченное применение вследствие своей дефицитности и возможности замены его нержавеющей сталью.

Никель находит широкое применение в качестве защитного гальванического покрытия и как компонент для изготовления различных сплавов.

Высокой коррозионной стойкостью обладают сплавы никеля с медью, молибденом и сплавы систем $Ni - Mo - Cr$ и $Ni - Cr - Fe$.

Наиболее известен сплав монель-металл [4, 24], содержащий 70% Ni , 28% Cu и 1,5-2,5% Fe . Он имеет повышенную коррозионную стойкость по сравнению с чистыми компонентами, входящими в его состав. Сплавы этого типа обладают высокими механическими и технологическими свойствами, имеют большую прочность, хорошо прокатываются, отливаются, обрабатываются давлением и резанием. Монель-металл стоек в неокислительных неорганических кислотах при невысоких концентрациях, в растворе H_3PO_4 высокой концентрации и в растворах плавиковой кислоты всех концентраций при всех температурах при ограниченном доступе воздуха.

Сплавы никеля с молибденом носят названия **хастеллоев**. Они представляют собой твердые растворы и обладают прочностью, пластичностью и химической стойкостью.

При содержании молибдена выше 15% никель-молибденовый сплав стоек в растворах минеральных кислот. При содержании молибдена выше 20% коррозионная устойчивость сплавов особенно высока (рис. 5.9) [24].

Сплав «Хастеллой В» (марка Н70МФ) содержит 70% Ni и 25-29% Mo . Он обладает устойчивостью в соляной и фосфорной кислотах всех концентраций при высокой температуре. Нестоек в окислительных средах.

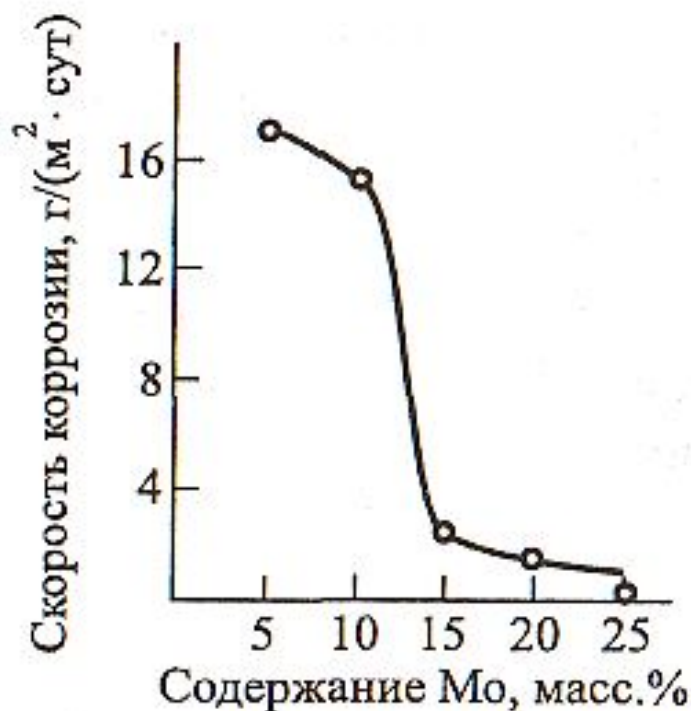


Рис. 5.9. Зависимость скорости коррозии сплава *Ni-Mo* в 10%-ной соляной кислоте при 70 °С от содержания молибдена

Дополнительное введение хрома привело к созданию сплава «Хастеллой С» (марка ХН65МВ) [24]. Его состав: 65% *Ni*, 16% *Mo*, 15% *Cr*, 4% *Fe*. Этот сплав стоек в окислительных средах, в холодной азотной кислоте всех концентраций, в кипящей азотной кислоте с концентрацией до 70%.

Сплавы *Ni-Mo* хорошо обрабатываются, свариваются, ошлифовываются и являются ценным конструкционным материалом для химических производств.

Сплавы никеля с хромом (**нихромы**) могут содержать до 35% хрома при условии сохранения пластичности [1, 4, 24]. Они представлены марками ХН58В (ЭП795), Nicrofer 6030 и имеют высокую стойкость в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона при высокой температуре. Сплавы, содержащие 25-30% хрома, применяются для изготовления толстой проволоки и лент. Для получения

очень пластичных нихромов содержание хрома в сплаве не должно превышать 20%.

Никель-хромовые сплавы известны как жаростойкие материалы. Одновременно они обладают коррозионной стойкостью и в агрессивных средах. Эти сплавы, так же как и нержавеющие стали, устойчивы в окислительных средах.

Нихромы нашли широкое применение как жаростойкие и очень жаропрочные материалы. Эти сплавы имеют аустенитную структуру и обладают высоким омическим сопротивлением.

Разновидностью нихромов являются сплавы типа нимоник. Они используются для конструкций, работающих при высоких нагрузках и температурах.

Находит применение также хромистый сплав на никелевой основе под названием инконель. Отличительной способностью инконеля является сохранение высокой прочности и сопротивления ползучести при повышенных температурах. Этот сплав является основой для изготовления химических аппаратов, работающих под давлением при высоких температурах [24].

Никель-хромомолибденовые сплавы (марки ХН65МВ, ХН65МВУ, Хастеллой С-276, Хастеллой С-22, Nicrofer S 5923hMo) обладают высокой стойкостью в широкой гамме высокоагрессивных сред: в растворах хлоридов меди (до 20%) и железа (до 35%); в растворах серной, фосфорной, уксусной и муравьиной кислот, загрязненных хлор- и фтор-ионами; в сухом хлоре, влажном хлороводороде.

Никелевые сплавы характеризуются высокой стойкостью к общей и локальной коррозии, хорошо свариваются, технологичны при изготовлении различных видов аппаратов. Применение материалов этой группы для сред с высокими параметрами агрессивности позволяет увеличить срок службы и надежность оборудования.

5.2.5. Олово

Стандартный равновесный потенциал олова равен $-0,136$ В. Олово – серебристо-белый металл, медленно тускнеющий на воздухе. Оно может существовать в двух модификациях. Обычная металлическая модификация носит название «белое олово», более легкая металлоидная форма называется «серое олово». Белое олово устойчиво при температуре выше $+13$ °С, серое олово – при температуре ниже $+13$ °С. Аллотропическое превращение белого олова в серое получило название оловянной чумы. Введение в олово $0,5\%$ *Bi* или *Sb* исключает подобное явление [24].

Олово обладает недостаточно высокими механическими свойствами, способность к пассивации выражена слабо. Оно устойчиво в природных водах, в растворах нейтральных солей, в пищевых средах. Олово широко применяется для защитных покрытий при изготовлении консервной жести.

Олово устойчиво в разбавленных растворах серной и соляной кислот, в органических кислотах. При повышении концентрации минеральных кислот коррозия олова ускоряется, в азотной кислоте олово разрушается сильно, неустойчиво в щелочах. Олово устойчиво в атмосферных условиях.

Олово как конструкционный материал практического применения не имеет вследствие высокой себестоимости и невысокой механической прочности. Олово применяется для получения бронзы и сплавов, обладающих антифрикционными свойствами (оловянные баббиты). В их состав входит до 90% олова. Мягкие легкоплавкие сплавы олова и свинца используются в качестве припоев.

5.2.6. Свинец

Стандартный электродный потенциал свинца равен $-0,126$ В. Коррозионная стойкость свинца определяется во многом устойчивостью продуктов его коррозии.

Свинец – мягкий металл, имеющий невысокую температуру плавления (327,4 °C), низкую теплопроводность и плохие литейные свойства [24].

В качестве коррозионно-стойкого материала применяется свинец чистоты не менее 99,2%. Примеси *Cu*, *Sn*, *As*, *Fe*, *Bi* увеличивают его прочностные показатели, но уменьшают пластичность. Примеси мышьяка придают свинцу хрупкость. Коррозионная стойкость свинца определяется растворимостью продуктов его коррозии.

В азотной и уксусной кислотах свинец неустойчив, так как нитраты и ацетаты свинца растворимы. Свинец неустойчив также в щелочах.

Напротив, в серной и фосфорной кислотах свинец отличается высокой коррозионной стойкостью. Это относится и к растворам их солей. Нерастворимые продукты коррозии свинца осаждаются на поверхности и образуют беспористую, прочно связанную с металлом пленку толщиной от тысячи до нескольких тысяч молекулярных слоев. В соляной кислоте свинец стоек до концентрации 10% [7, 24].

Добавки к свинцу 0,03-0,10% *Te* улучшают его коррозионную стойкость в серной кислоте, как при высоких концентрациях, так и при высоких температурах.

Добавка теллура повышает сопротивление свинца усталости и коррозии, когда сплав эксплуатируется в качестве обкладочного материала и труб.

Свинец находит применение в химической промышленности в виде листового материала для футеровки химических аппаратов, гальванических ванн, кристаллизаторов, для изготовления трубопроводов и газоходов. Он используется также для оболочек кабелей связи, для защиты от рентгеновского облучения, для изготовления аккумуляторов.

Свинец применяется в сернокислотной промышленности как обкладочный материал для небольших емкостей (вакуум-сборники, мерники) и в сопряженных узлах аппаратов для гомогенного свинцевания крышек аппаратов, как конструкционный материал для труб

холодильников. Низкий коэффициент теплопроводности не позволяет эффективно использовать свинец в теплообменной аппаратуре, а высокая плотность приводит к утяжелению конструкций. Верхний температурный предел применения свинца составляет 120 °С [4, 7, 24].

Сплав свинца, легированный 6-12% *Sb*, обладает повышенными механическими и литейными свойствами. Он известен под названием «твердый свинец», или гартблей. Из него изготавливают детали насосов промывных кислот и узлы аппаратов, испытывающих нагрузки.

5.2.7. Цинк

Цинк нашел широкое применение в качестве защитного покрытия железных и стальных изделий. Цинк – легкоплавкий ($t_{пл} = 419$ °С), мягкий и малопрочный металл. Стандартный электродный потенциал цинка равен –0,76 В [24].

Цинк может корродировать как с водородной, так и с кислородной деполяризацией. В кислых средах цинк корродирует с водородной деполяризацией. На скорость коррозии цинка существенно влияют даже незначительные примеси других металлов. Примеси кадмия, свинца, алюминия не влияют на скорость коррозии. Примеси с низким перенапряжением водорода, например, железо, медь в концентрации 0,002-0,005% увеличивают скорость коррозии цинка в 10 и более раз. В нейтральных растворах цинк корродирует с кислородной деполяризацией, и имеющиеся в нем технические примеси не влияют на его коррозионную устойчивость. На поверхности металла образуются защитные пленки из гидроксида цинка. В щелочах цинк нестойк.

Цинк обладает максимальной устойчивостью в интервале *pH* между 9 и 11 (рис. 5.10), поэтому применение цинковых покрытий не рационально, если *pH* среды заметно меньше 7 или выше 12, из-за усиления коррозии цинка [24].

В воде цинк устойчив до 55 °С (рис. 5.11). Скорость коррозии резко повышается с увеличением температуры и достигает максимума при 70 °С, а затем снижается. Наблюдаемые закономерности свя-

зывают с тем, что при температурах до 50 °С и выше 95 °С на цинке образуется плотная пленка с высокими защитными свойствами. В интервале температур 55-65 °С наблюдается образование рыхлых продуктов коррозии с низкими защитными свойствами. При температуре 100 °С продукты коррозии уплотняются и происходит уменьшение растворимости кислорода в коррозионной среде [4, 24].

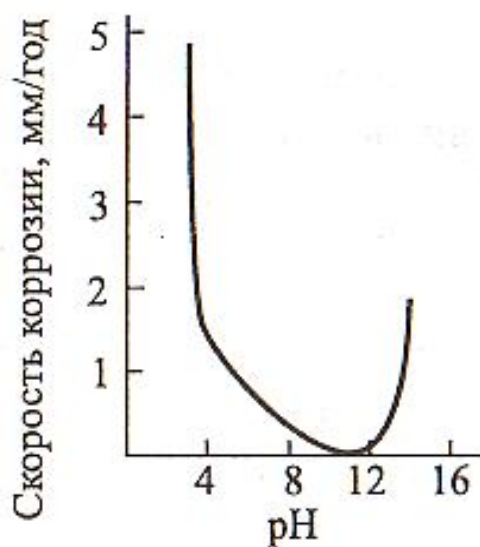


Рис. 5.10. Влияние pH раствора на скорость коррозии цинка

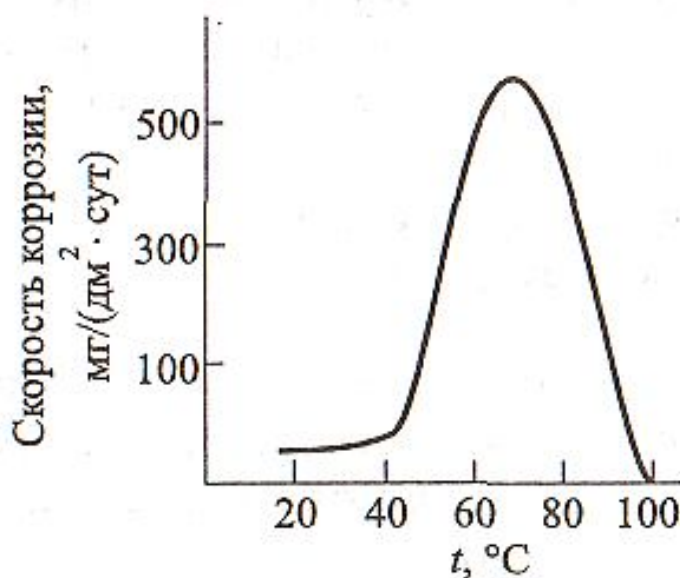


Рис. 5.11. Влияние температуры на скорость коррозии цинка в дистиллированной воде

Цинк используется для защиты стали от атмосферной коррозии. Применяется для получения медных, никелевых, магниевых сплавов, в производстве аккумуляторов и как протектор при электрохимической защите железных сплавов.

5.2.8. Титан и его сплавы

Титан – легкий и тугоплавкий металл ($t_{пл} = 1725\text{ }^{\circ}\text{C}$). Он обладает высокой прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. По своему распространению среди конструкционных металлов он находится на четвертом месте после алюминия, железа и магния. Стандартный электродный потенциал титана равен $-1,63\text{ В}$ [24].

Титан является термодинамически активным металлом. Однако он склонен к пассивации и вследствие этого инертен во многих средах. Например, в морской воде при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ потенциал титана близок к $+0,09\text{ В}$, т.е. положительнее, чем у цинка, железа, алюминия и меди в этой среде. Титан устойчив в средах, обладающих окислительными свойствами и содержащих хлорид-ионы. Он устойчив в царской водке, растворах гипохлорита натрия до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, хлорной воде. Титан стоек в азотной кислоте любых концентраций вплоть до температуры кипения. Скорость коррозии титана в дымящей азотной кислоте не превышает $0,1\text{ мм/год}$. Таким образом, титан может применяться для изготовления аппаратов, насосов и коммуникаций.

В растворах соляной кислоты титан корродирует с выделением водорода. Он стоек только в разбавленных растворах HCl при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ не выше $3,0\%$ HCl , при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – не выше $0,5\%$ HCl . С увеличением концентрации и повышением температуры соляной кислоты скорость коррозии увеличивается. Снизить скорость растворения титана можно добавлением в раствор окислителей, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2O_2 , O_2 , HNO_3 [7, 15, 24].

Зависимость скорости растворения титана от концентрации серной кислоты имеет сложный характер. Отмечаются два максимума скорости растворения – при концентрациях 40 и 75%, что связано с изменением физико-химических свойств и электропроводности.

Сухой газообразный хлор вызывает сильную коррозию титана, так что возникает опасность воспламенения. При наличии в хлоре даже незначительных следов влаги (порядка 0,005%) коррозия титана в хлоре прекращается [24].

В разбавленных щелочах, до концентрации 20% $NaOH$, титан устойчив. В более концентрированных растворах и при нагреве он медленно реагирует с образованием соли титановой кислоты Na_2TiO_3 .

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих органических средах, в которых стали типа 12Х18Н10Т корродируют. Титан полностью коррозионно-устойчив в морской воде и морской атмосфере.

Более высокие физико-механические и коррозионные свойства титана могут быть достигнуты при его легировании такими металлами, как Al , Mo , Ta , Nb , Zn , Cu и т. д.

Титан и его сплавы применяются в химической промышленности для изготовления аппаратуры, используемой в производстве серной кислоты, хлора и ряда органических продуктов [24].

Глава 6

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ

Неметаллические коррозионно-стойкие материалы широко используются в нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и многих других отраслях промышленности, как в качестве конструкционных материалов, так и в качестве защитных покрытий.

Номенклатура неметаллических материалов в настоящее время достаточно велика, и количество их непрерывно возрастает. Классифицировать неметаллические материалы можно по разным признакам, например, материалы неорганического и органического происхождения. В отдельную группу можно вынести композиционные материалы, матрица и наполнитель которых могут быть из материалов одного и того же или разных классов [23, 34].

Условная классификация неметаллических материалов представлена на рис. 6.1.

Неметаллические материалы неорганического происхождения в основном находят применение в качестве футеровочных материалов.

Плавленные материалы объединяют эмали, силикатное стекло, плавленый кварц и каменное литье.

Эмаль кислотоупорная представляет собой легкоплавкое стекло (кварцевый песок с присадками глины, полевого шпата, буры, соды и др.). Эмали подразделяются на грунтовочные и покровные. Эмалевое покрытие получается после обжига при температуре 850-900 °С. Толщина эмалевого слоя – 0,6-1,0 мм.

Силикатное стекло используется для изготовления футеровочных плиток и в качестве конструкционного материала для труб, отводов, тройников, холодильников и т. д.

Из плавленого кварца изготавливают различное лабораторное оборудование.



Рис. 6.1. Классификация неметаллических материалов

Плавленные материалы объединяют литые диабазы и базальта, которое чаще выпускается в виде плиток для футеровки аппаратов и реже – для изготовления отдельных деталей, таких как трубы, желоба, штуцеры и т. д. Плавленные диабаз и базальт представляют собой горные породы, они химически стойки, непроницаемы для агрессивных сред и выдерживают высокие температуры.

К керамическим материалам относятся фарфор, кислотоупорная керамика и шамотный огнеупорный кирпич [22, 23]. Основное применение эти материалы находят в химической промышленности, а фарфор еще служит материалом для изготовления лабораторного оборудования.

Природные кислотоупоры состоят, главным образом, из оксида кремния и включают гранит, бештаунит, андезит и асбест. В нефтяной промышленности широко используется асбест, который присутствует в набивках и прокладках в качестве наполнителя.

Силикатные материалы на основе вяжущих представляют собой композиции, состоящие из минерального тонко измельченного на-

полнителя и собственно вяжущего – жидкого стекла или битума. Эти материалы применяются при защите от коррозии, из них также можно изготавливать кислотостойкие полы и междуэтажные перекрытия.

Номенклатура материалов органического происхождения гораздо шире, и она непрерывно увеличивается. Основное место в ней занимают, конечно же, пластические массы и лакокрасочные материалы [23].

Натуральный и синтетический каучуки являются сырьем для изготовления резины и резинотехнических изделий. Готовые изделия получают путем вулканизации каучуков в смеси с наполнителями, пластификаторами, стабилизаторами и вулканизирующими агентами, в качестве которых наибольшее применение нашла сера. В результате процесса вулканизации происходит образование трехмерной структуры макромолекулы. При добавлении 2-4% серы получают мягкие резины, а при введении 30-60% серы – эбониты. В настоящее время также широко используются герметизирующие материалы в виде мастик или паст.

К непластичным материалам относятся дерево, уголь и графит. Достаточно широкое применение в нефтяной промышленности находят материалы на основе графита как антифрикционные.

Пластическими массами называются неметаллические материалы на основе природных или синтетических полимеров, которым путем температурного и силового воздействия можно придать определенную форму, сохраняющуюся после снятия воздействия [23]. Пластмассы при обычных условиях являются твердыми, упругими телами с целым комплексом ценных физико-механических свойств. Для изготовления пластмасс используются как чистые полимеры, так и сополимеры.

Полимеры получают из низкомолекулярных веществ в результате реакций полимеризации и поликонденсации. В зависимости от поведения полимера при нагреве пластмассы разделяются на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные пластмассы (термопласты) содержат высокомолекулярные полимеры или сополимеры линейной структуры (полиэтилен, полихлорвинил и др.), которые при нагревании переходят в вязкотекучее состояние, а при охлаждении затвердевают. Процесс этот может быть повторен неоднократно.

Термореактивные пластмассы (реактопласты) содержат низкомолекулярные полимеры, отверждающиеся с образованием сетчатой структуры при нагревании или под действием отвердителей. При первичном нагреве реактопласты также переходят в вязкотекучее состояние, но затем отверждаются и переходят в твердое, неплавкое и нерастворимое состояние.

Лакокрасочные материалы являются одними из самых простых защитных материалов, которые предназначены защищать различные конструкции от атмосферных воздействий, агрессивных сред, воды и т. д. Они подразделяются на грунтовки, шпатлевки, краски и лаки [23].

Композиционные материалы обладают не только высокой химической стойкостью, но и механическими свойствами, сопоставимыми с механическими свойствами металлов. Обычно они представляют собой полимерную матрицу, содержащую тот или иной наполнитель, повышающий механические свойства (фаолиты, текстолиты, армированный полиэтилен). Реактопласты, как правило, содержат армирующий наполнитель в количестве 45-80% масс. Композиционными материалами являются также антегмиты, у которых природная пористость графита устранена пропиткой синтетическими смолами, и графитолит.

6.1. Конструкционные материалы, их свойства и применение

Под конструкционными материалами подразумеваются такие, из которых могут быть созданы законченные конструкции (отдельные емкости, аппараты, трубопроводы), выдерживающие воздействие не только агрессивной среды, но и механических напряжений от экс-

плутационных нагрузок. Неметаллические материалы для замены металлов при работе в контакте с агрессивными средами могут быть как реактопластами, так и термопластами. Наибольшее распространение для изготовления оборудования в коррозионно-стойком исполнении получили реактопласты [23].

Замена металла на пластмассу снижает трудоемкость изготовления изделия и его стоимость. Во многих случаях применение пластмасс повышает долговечность деталей и оборудования, уменьшает их вес, придает им новые эксплуатационные качества. Так, применение пластмассовых труб повышает производительность трубопровода при прочих равных условиях на 10-15% и значительно снижает или исключает осаждение парафина и солей [22, 23].

Типичным представителем волокнитов, использующихся в качестве конструкционных материалов, является фаолит [23]. Он представляет собой реактопласт на основе феноло-формальдегидной смолы с наполнением асбестовым волокном, графитом и кварцевым песком. Асбестовое волокно повышает химическую и теплостойкость, а также улучшает диэлектрические свойства. Из фаолита могут изготавливаться трубы и фасонные части к ним, колонны, насосы и другое оборудование.

Текстолиты и стеклотекстолиты, являющиеся слоистыми материалами, получают пропиткой хлопчатобумажных тканей или стеклотканей фенолформальдегидными, эпоксидными, полиэфирными и другими смолами с последующим отверждением. Они используются как конструкционные материалы для изготовления антифрикционных и электроизоляционных деталей, а также деталей, работающих в агрессивных средах.

Графитолит (литевой графит) относится к графитопластам, обладает хорошей текучестью, что позволяет получать из него различные изделия методом холодного литья, к которым относятся центробежные насосы и другие изделия сложной формы, обладающие высокой химической стойкостью.

Стеклопластики в качестве армирующего наполнителя могут содержать нетканые стеклохолсты, стеклоткани различного плетения и стеклянное волокно, которые придают пластмассам высокую механическую прочность при достаточной химической и теплостойкости. Наибольшее увеличение прочности может быть достигнуто при использовании непрерывного стекловолокна, которое при разработке конструкции можно расположить с учетом направления действия максимальных напряжений. При этом возможно создание практически любой заданной анизотропии свойств. Получаемые в этом случае материалы по своей удельной прочности не уступают металлам. При всех своих преимуществах стеклопластики обладают и недостатками, а именно – относительно высокой проницаемостью для технологических сред и температурно-силовой зависимостью долговечности конструкции [23].

В качестве связующего (полимерной матрицы) для стеклопластиков используются различные синтетические смолы, главным образом фенолоформальдегидные, эпоксидные, полиэфирные, фурановые и их композиции. Для снижения стоимости стеклопластиков и придания им определенных свойств в композиции могут вводиться наполнители в виде каолина, печной сажи, мелкозернистого графита и др.

Армирование полимерной матрицы может осуществляться и высокопрочными углеволокном и бороволокном, а сами материалы носят название углепластиков и боропластиков.

Необходимо помнить, что создание конструкций из стеклопластиков (углепластиков и боропластиков) происходит одновременно с получением самих материалов путем их отверждения. То есть тем или иным способом создается заготовка изделия из армирующего наполнителя, пропитанного связующим, а затем за счет создания условий для протекания химических реакций осуществляется отверждение заготовки с получением готового изделия заданной формы с определенными механическими характеристиками. Знание технологических параметров и действующих на конструкцию нагрузок позволяет создать изделие с необходимой долговечностью. Стеклопласти-

ки являются перспективным материалом для насосно-компрессорных и обсадных труб и емкостного оборудования [20, 23].

Проницаемость стеклопластиковых изделий может быть существенно снижена дублированием термопластами, химически стойкими в перерабатываемых средах. Такие материалы называются бипластмассами.

Термопласты применяют для изготовления оборудования, узлов и деталей, не несущих больших нагрузок, а также труб, фитингов и арматуры. В качестве конструкционных пластмасс используют полиолефины (полиэтилен и полипропилен), фторопласт, пентапласт и поливинилхлорид.

Полиэтилен имеет высокие механическую прочность и химическую стойкость к кислотам, щелочам и органическим растворителям при температуре до 60 °С, легко обрабатывается резанием, хорошо сваривается. Из полиэтилена выпускаются пленки, ленты, трубы и фасонные части к ним.

Полипропилен при тех же положительных качествах обладает более высокой теплостойкостью (до 120 °С), однако менее морозостоек. Из полипропилена можно изготавливать пленку, трубы, электротехнические и машиностроительные детали.

Для изготовления оборудования используют фторопласты марок Ф-3, Ф-4, 4Д и др. Температура стеклования фторопласта составляет минус 120 °С, поэтому его можно использовать как при температуре до 260 °С, так и при отрицательных температурах. Фторопласт химически стоек во всех кислотах, щелочах и растворителях, нестойк к действию фтора и расплавов щелочных металлов.

Пентапласт – высокопрочный термопластичный полиэфир, стоек к большей части органических растворителей, слабым и сильным щелочам, слабым и некоторым сильным кислотам при температуре до 130 °С. Из пентапласта изготавливают фитинги трубопроводов, запорную арматуру, трубы, детали насосов и др.

В промышленности применяется поливинилхлорид двух типов: жесткий – винипласт и пластифицированный – пластикат. Винипласт имеет высокую механическую прочность и химическую стойкость к

действию кислот и щелочей до 60 °С. Винипласт обладает хорошими технологическими свойствами: легко обрабатывается резанием, хорошо сваривается, склеивается, формуется, прессуется и штампуется. Пластикат отличается пониженной проницаемостью, эластичностью и высокой химической стойкостью [23].

Армированные термопласты могут использоваться для изготовления крупногабаритной аппаратуры. В настоящее время наиболее известен армированный полиэтилен, в котором механические нагрузки воспринимают армирующие волокна.

6.2. Неметаллические материалы для защитных покрытий

Неметаллические коррозионно-стойкие материалы используются не только как конструкционные, но и как защитные покрытия. Выбор вида защитного покрытия определяется многими факторами [20, 22, 23]:

- назначением;
- габаритными размерами;
- местом установки;
- наличием внутренних устройств;
- стойкостью применяемых для защиты материалов к агрессивным средам и т. п.

Для защиты металлического оборудования могут применяться пластмассовые защитные покрытия, резиновые покрытия, лакокрасочные покрытия и футеровочные плитки. В нефтяной отрасли наибольшее применение нашли лакокрасочные покрытия.

Пластмассовые защитные покрытия получают обкладкой аппаратов листами или приклеиванием пленки соответствующего материала, также могут использоваться вкладыши. Процесс монтажа вкладыша состоит из прихватки между собой раскроенных элементов, их сварки, установки собранных элементов в аппарат, сварки по месту и защиты штуцеров.

Покрyтия порошковыми полимерными материалами можно получить двумя методами: газопламенным или вихревым напылением и нанесением из суспензий. Газопламенное напыление используется для нанесения покрытий из полиэтилена, полипропилена, полиамидов и других полимеров. Метод нанесения пластмассовых порошков из суспензий применяется главным образом для нанесения фторопластовых покрытий.

Защита металлического оборудования материалами на основе каучуков – резинами, эбонитами, герметиками – называется гуммированием. Существует два вида гуммировочных покрытий: из листовых материалов, получаемых оклеиванием с последующей вулканизацией, и жидких резиновых и эбонитовых смесей. К гуммировочным также относятся латексные покрытия.

При выборе схемы покрытия необходимо учитывать условия эксплуатации оборудования, особенно гидродинамическое состояние среды, ее агрессивность и эрозионное воздействие.

Покрyтия на основе химически стойких лаков, красок и эмалей обладают целым комплексом ценных свойств. Они не имеют швов, обладают достаточно высокой адгезией (высоким сцеплением) к металлической и бетонной поверхности, просты в получении, относительно дешевы и легко ремонтируются. Химически стойкие лакокрасочные материалы применяют для защиты резервуаров хранения нефти и нефтепродуктов, трубопроводов, очистных сооружений и т. п.

В зависимости от условий эксплуатации лакокрасочные покрытия подразделяются на стойкие к воздействию климатических факторов и стойкие в особых средах. Условия эксплуатации классифицируются следующим образом [22, 23, 24, 34]:

- У – умеренный климат;
- УХЛ – умеренный и холодный;
- ХЛ – холодный;
- ТВ – тропический влажный;
- ТС – тропический сухой;

Т – тропический;
О – любой, кроме очень холодного;
М – умеренно морской;
ТМ – тропический морской;
ОМ – тропический морской и умеренно холодный;
В – любой.

Кроме этой классификации имеется понятие «категория изделия», которым пользуются для указания мест размещения изделий при продолжительной эксплуатации [24]:

- категория 1 – на открытом воздухе;
- категория 2 – под навесом или в неотапливаемых помещениях и т. д.

Классификация покрытий, стойких в особых средах, приведена в табл. 6.1.

Из большой группы существующих лакокрасочных материалов широко применяются покрытия из термореактивных полимеров и несколько реже – на основе термопластичных полимеров, а именно на основе перхлорвиниловых смол и сополимеров винилхлорида.

Покрытия на основе эпоксидных эмалей имеют высокую химическую стойкость в условиях воздействия агрессивных газов, паров слабой и средней степени агрессивности, горячих растворов щелочей, слабых растворов кислот, бензина, масел. Они получили наибольшее распространение для защиты от коррозии. Эпоксидные смолы подразделяются на две большие группы: диэпоксидные и полиэпоксидные. Смолы второй группы имеют более высокую термостойкость. Выпускается большой ассортимент химически стойких эпоксидных лакокрасочных материалов: шпатлевки, эмали, лаки. В настоящее время нашли применение эпоксидные композиции без растворителей, на основе которых можно получать однослойные покрытия достаточной толщины. Также существуют покрытия на основе эпоксидно-каменноугольной, эпоксидно-фенольной, эпоксидно-фторопластовой,

эпоксидно-сланцевой и других композиций. Модификация и совмещение с другими смолами позволяют целенаправленно изменять свойства композиций и получать составы для защитных покрытий с оптимальным комплексом показателей [22-24].

Таблица 6.1

Классификация ЛКП, стойких в особых средах

| Покрытие | Среда или воздействующий фактор | Обозначение условий эксплуатации |
|---------------------|--|----------------------------------|
| Водостойкое | Морская, пресная вода и ее пары | 4 |
| | Пресная вода и ее пары | 4/1 |
| | Морская вода | 4/2 |
| Специальное | Рентгеновские и другие виды излучений, глубокий холод, открытое пламя, биологические воздействия и др. | 5 |
| Маслобензостойкое | Минеральные масла и смазки, бензин, керосин и другие нефтепродукты | 6 |
| Маслостойкое | Минеральные масла и смазки | 6/1 |
| Бензостойкое | Бензин, керосин и другие нефтепродукты | 6/2 |
| Химически стойкое | Различные химические реагенты | 7 |
| | Агрессивные газы, пары и жидкости | 7/1 |
| | Растворы кислот | 7/2 |
| | Растворы щелочей | 7/3 |
| Термостойкое | Повышенная температура (60-500 °С) | 8 |
| Электроизоляционное | Электрический ток, коронные и поверхностные разряды | 9 |

В антикоррозионных работах также находят применение лакокрасочные материалы на основе фенолоформальдегидных смол, которые подразделяются на спирто-, масло- и водорастворимые. При совмещении фенолоформальдегидных смол с эпоксидными получают лаки, а при добавлении наполнителей – различные коррозионно-стойкие композиции для покрытий. Фенолоформальдегидные лакокрасочные материалы требуют сушки при повышенных температурах (140-180 °С). Для получения необходимого уровня защиты покрытия

должны иметь определенную толщину, зависящую от природы и концентрации агрессивной среды, а также температуры эксплуатации покрытия.

В качестве основы для получения лакокрасочных материалов находят применение фурановые смолы, которые подразделяются на фурфурольные, фуриловые и фурфуролацетоновые. Входящие в состав этих смол производные фурана оказывают ингибирующее действие, и антикоррозионные свойства покрытия в целом улучшаются. Фурановые лаковые покрытия обладают высокой адгезией, могут наноситься без грунтов и по своим химическим свойствам близки к фенолоформальдегидным.

Большое распространение в качестве защитных покрытий получили лакокрасочные материалы на основе алкидных смол: глифталевые и пентафталевые лаки, эмали и грунтовки. Все они характеризуются высокой маслобензостойкостью.

Для защиты от коррозии в условиях трения и износа могут использоваться полиуретановые покрытия, которые получают на основе простых и сложных полиэфиров. Лакокрасочные полиуретановые материалы могут быть одно- и двухкомпонентными. Однокомпонентные материалы обязательно подвергаются горячей сушке, а двухкомпонентные могут отверждаться и при обычных температурах [23, 24].

Для получения лакокрасочных материалов также могут использоваться различные высокомолекулярные кремнийорганические полимеры пространственной структуры (термореактивные смолы), главным образом фенил- и метилфенилполисилоксаны. Все кремнийорганические лаки и эмали отличаются высокой термостойкостью при длительной эксплуатации и удовлетворительной адгезией к металлам. При добавлении минеральных наполнителей в растворы кремнийорганических полимеров в толуоле получают коррозионно-стойкие покрытия с улучшенными свойствами.

6.3. Методы испытаний неметаллических материалов и лакокрасочных покрытий

Исходные свойства неметаллических материалов в процессе эксплуатации претерпевают различные изменения: под воздействием агрессивных сред могут меняться объем материала, механические, электрические, оптические свойства, проницаемость, адгезия и пр. Изучив эти изменения, можно получить суммарную оценку коррозионной (химической) стойкости неметаллов. Выбор конкретных свойств, подлежащих контролю, определяется видом и назначением материала [23].

Химическую стойкость пластмасс в соответствии с ГОСТ 12020 оценивают по изменению массы, линейных размеров и механических свойств, образцов после выдержки в условиях, близких к эксплуатационным.

Для испытаний используют образцы в форме диска Ø50 мм или квадрата 50х50 мм толщиной 3 мм. Перед испытаниями образцы кондиционируют по ГОСТ 12423 в течение 88 ч (температура 23 ± 2 °С, относительная влажность $50 \pm 5\%$, в темноте), измеряют и взвешивают на аналитических весах. Образцы помещают в сосуд с коррозионной средой и выдерживают в течение заданного времени с промежуточными взвешиваниями. При проведении сравнительных испытаний пластмасс срок испытания составляет 7 суток. После окончания испытаний образцы промывают водой, вытирают, взвешивают и измеряют. Изменение массы и размеров вычисляют в процентах.

Набухание определяется по формуле

$$\Delta M = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0}, \quad (6.1)$$

где M_0 – начальная масса образца, г;

M_1 – масса образца после экспозиции в среде при установившемся сорбционном равновесии, г.

Водопоглощение рассчитывается по формуле

$$B = \frac{(M_2 - M_0)}{F}, \quad (6.2)$$

где M_2 – масса образца после 24 ч пребывания в воде, г;

F – поверхность образца, дм^2 .

Коэффициент сорбции вычисляется по формуле

$$S = \frac{(M_1 - M_0)}{V_1}, \quad (6.3)$$

где V_1 – объем образца при установившемся сорбционном равновесии, см^3 .

Важнейшие прочностные характеристики пластмасс могут быть получены при испытаниях на растяжение по ГОСТ 11262. В ходе этих испытаний определяют:

- предел прочности при разрыве $\sigma_p = \frac{F_p}{A_0}$;
- предел текучести при растяжении $\sigma_T = \frac{F_T}{A_0}$;
- условный предел текучести $\sigma_{TV} = \frac{F_{TV}}{A_0}$,

где F_p – усилие, при котором образец разрушился, Н;

F_T – растягивающее усилие при достижении предела текучести, Н;

F_{TV} – растягивающее усилие при достижении условного предела текучести, Н;

A_0 – начальное поперечное сечение образца, м^2 .

Модуль упругости при растяжении определяется как отношение приращения напряжения к соответствующему приращению относительного удлинения. Модуль упругости наиболее жестких пластмасс в 5-10 раз ниже, чем металлов. Модуль упругости при изгибе определяется по ГОСТ 9558.

Твердость пластмасс определяют методом вдавливания стального шарика в поверхность образца по ГОСТ 4670.

Коррозионные испытания образцов пластмасс в напряженно-деформированном состоянии проводят с помощью приспособления, имеющего образующую эллиптической формы (рис. 6.2) [22, 23].

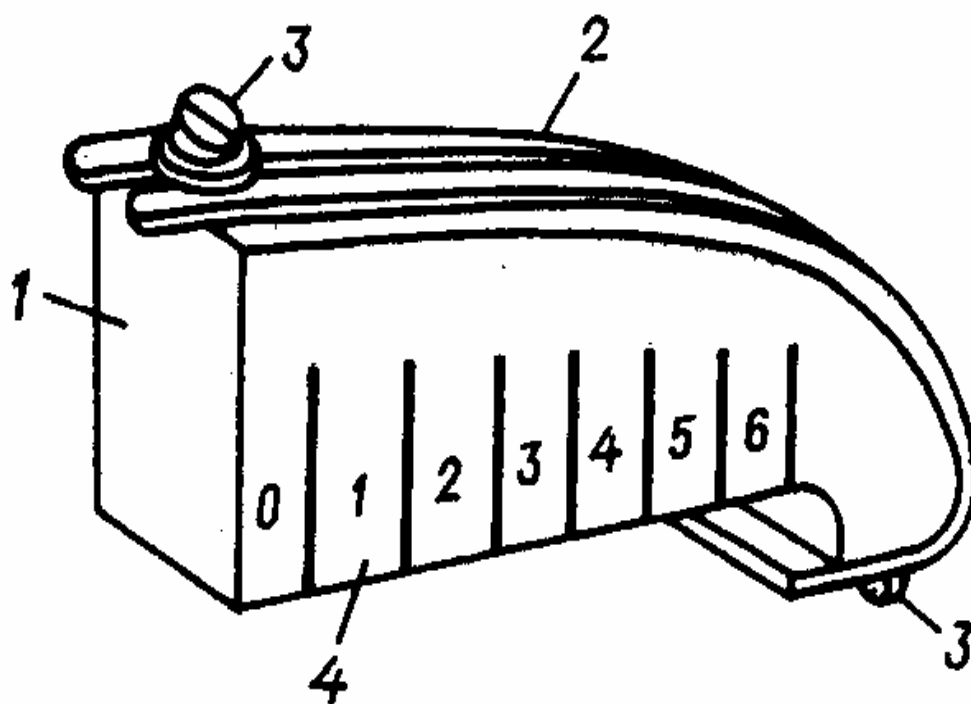


Рис. 6.2. Приспособление для создания напряженно-деформированного состояния пластмасс:

1 – эллипс; 2 – прижимная планка; 3 – винты;
4 – шкала отсчета по ГОСТ 12020

Приспособление изготавливается из материала, стойкого к воздействию агрессивной среды, по размерам, зависящим от модуля упругости материала.

Для испытаний применяют образцы материала в форме полосок шириной 20 мм и толщиной 1-2 мм, длина равна длине эллиптической поверхности приспособления. Образец закрепляют на этой поверхности и погружают в сосуд с коррозионной средой.

После испытаний под микроскопом определяют длину участка растрескивания и вычисляют деформацию растрескивания по формуле

$$\varepsilon_{TP} = \frac{b\delta}{a^2} \left[1 - \frac{a^2 - b^2}{a^4} z^2 \right]^{-\frac{3}{2}},$$

где a – длина большой полуоси эллипса приспособления для испытаний;

b – длина малой полуоси эллипса;

δ – толщина образца;

z – длина участка растрескивания.

Для получения более корректных данных об изменении механических свойств неметаллических материалов во времени широкое применение находят методы длительных испытаний в условиях, приближенных к условиям эксплуатации. Испытания проводят с использованием различных приспособлений, позволяющих создать механические нагрузки, повышенную или пониженную температуру, контакт с агрессивной средой и др. [23].

Наибольшую количественную информацию о кинетике процесса разрушения можно получить при испытаниях с постоянным растягивающим напряжением (для эластически и пластически деформируемых материалов) или с постоянной нагрузкой (чаще используется для жестких высокопрочных пластмасс). При проведении испытаний в агрессивных средах установку герметизируют.

Испытания неметаллических материалов на растяжение могут проводиться с использованием приспособления (рис. 6.3) с электрической регистрационно-измерительной системой [22].

Установка состоит из нагрузочных секций, монтируемых на верхней и нижней опорных плитах. Обе опорные плиты укреплены на

штанге, при этом образуется единая жесткая конструкция. Для наблюдения за ростом трещин и кинетикой перераспределения напряжений в образце на установке можно смонтировать микроскоп.

Профиль фигурного рычага задается соотношением:

$$\frac{R_0}{R} = 1 + \varepsilon, \quad (6.4)$$

где R_0 – начальный радиус кривизны рычага;

R – текущий радиус;

ε – относительное удлинение образца.

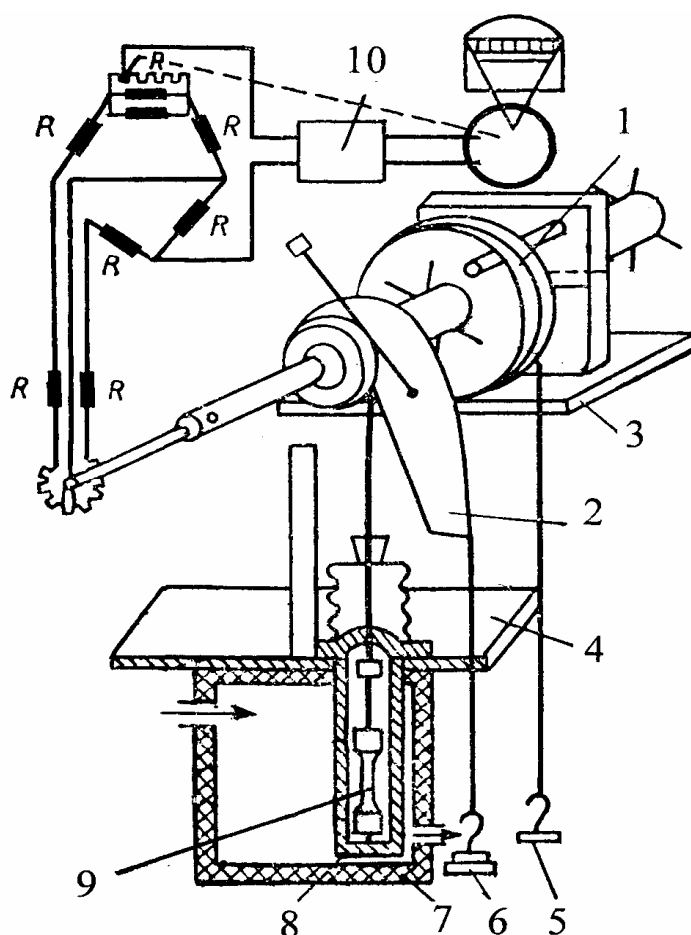


Рис. 6.3. Схема установки для коррозионных испытаний при растяжении:

1 – диск нагрузочный; 2 – рычаг фигурный; 3, 4 – плиты опорные;
5, 6 – грузы; 7 – термостат; 8 – ячейка; 9 – образец; 10 – регистратор

Для реализации напряжений сжатия используется приспособление, представленное на рис. 6.4 [18]. Устройство работает следующим образом. Испытуемые образцы устанавливают в ячейках 3 между шарнирами 8 и 9 и штампами 6 и 7. Затем ячейки с образцами 5 устанавливают в термостате 2. Соединяют штампы 7 через направляющие 10 с пластинами 12, а на пластинах 11 укрепляют грузы 13. Термостат 2 заполняют теплоносителем и поддерживают определенную температуру.

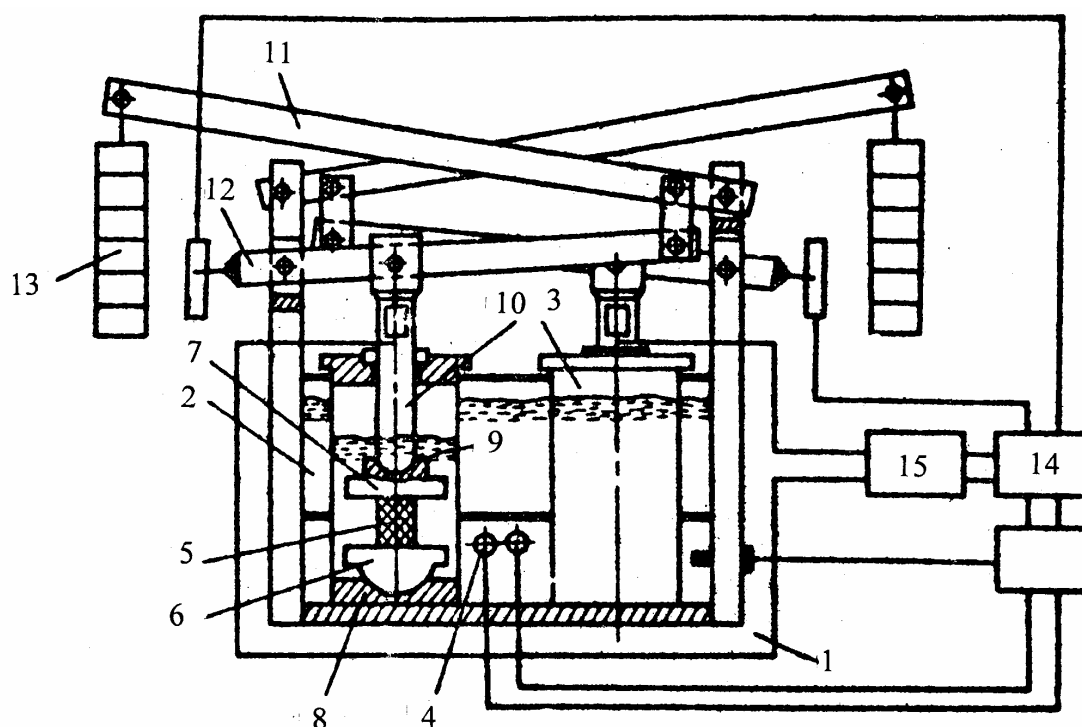


Рис. 6.4. Устройство для коррозионных испытаний образцов под нагрузкой:

1 – станина, 2 – термостат, 3 – ячейка, 4 – нагреватель, 5 – образец, 6, 7 – штампы, 8, 9 – шарниры, 10 – направляющая, 11, 12 – пластины, 13 – груз, 14 – регистратор, 15 – тензостанция

Таким образом, образцы 5 подвергаются одновременному воздействию температуры, агрессивной среды и сжимающей нагрузки. За счет периодического изменения массы грузов возможно создание малоцикловой нагрузки.

Имеется аналогичное приспособление для испытаний образцов конструкционных материалов в агрессивной среде в условиях чистого изгиба. Схема устройства приведена на рис. 6.5 [19].

Приспособление содержит две цилиндрические опоры в виде роликов 1 и 2 и один или несколько нажимных подпружиненных элемента. В ячейку 3 устанавливают плиты с полусферическими опорами, на которых размещают ролики. Поверх роликов 1 и 2 устанавливают образец 4 и размещают ячейки в термостате 5. Элементы конструкции соединяют шарнирами и с помощью грузов через рычаги 6, направляющие 8 и ролики 7 создают усилия на образцах. Наличие подпружиненных элементов обеспечивает плавное приложение нагрузки к образцу, необходимое ее распределение и поддерживает ее постоянной в процессе испытаний.

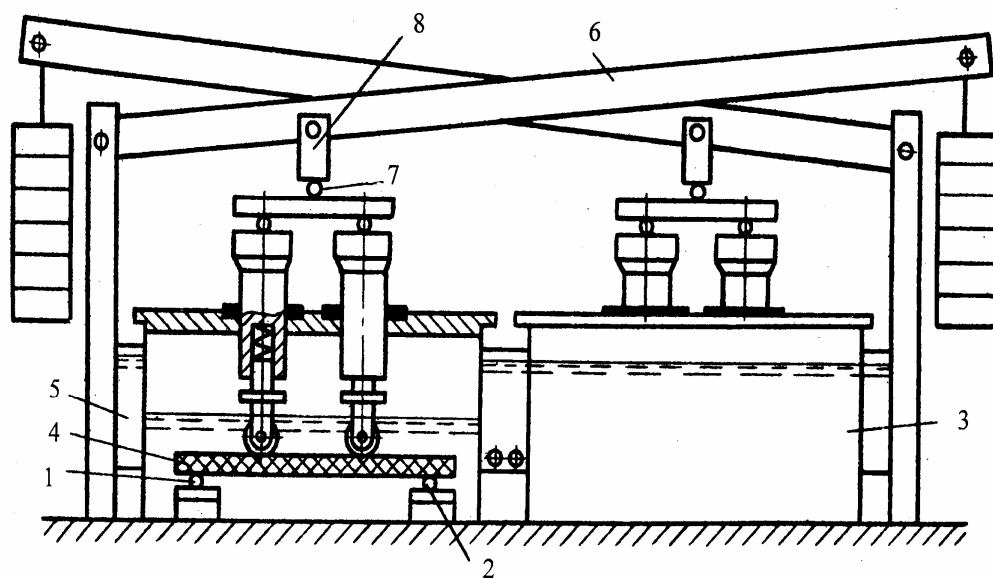


Рис. 6.5. Приспособление для испытаний образцов материалов на чистый изгиб в агрессивной среде:

1, 2, 7 – ролики, 3 – ячейка, 4 – образец, 5 – термостат,
6 – рычаг, 8 – направляющая

Обязательному коррозионному контролю подлежат полимерные и лакокрасочные покрытия, применяемые для защиты от агрессивных сред и атмосферной коррозии. Основные характеристики, опреде-

ляющие защитные свойства лакокрасочных покрытий: сплошность, проницаемость (как быстро компоненты агрессивной среды проникают через пленку), химическая стойкость, адгезия к защищаемой поверхности, ударная прочность, твердость и эластичность.

Для определения сплошности покрытий используют высокочастотные или электроконтактные дефектоскопы. Наличие дефекта в пленке определяется по звуковому сигналу или стрелочному индикатору.

В настоящее время существует три группы методов определения коэффициентов диффузии и проницаемости компонентов агрессивных сред [23]:

- методы, основанные на измерении проницаемости;
- методы, основанные на измерении физико-химических свойств полимеров;
- методы, основанные на регистрации положения движущейся границы вещества в полимере.

Определение диффузионных параметров методом проницаемости основано на регистрации количества вещества, переносимого за единицу времени через единицу площади полимерной пленки. Значение коэффициента диффузии может быть найдено двумя способами.

Первый способ базируется на данных по проницаемости и растворимости вещества в полимере. Коэффициент диффузии рассчитывается по формуле, полученной из первого закона Фика [22, 23, 34]:

$$D = \frac{dc_p}{dt} \cdot \frac{\delta \cdot V}{c_0 \cdot F}, \quad (6.5)$$

где V – объем ячейки, в которой регистрируется вещество;

δ – толщина пленки полимера;

F – площадь пленки полимера;

t – время;

c_0 и c_p – концентрации вещества в поверхностном слое полимера со стороны раствора вещества постоянной концентрации и со стороны измеряемого раствора соответственно.

Второй способ основан на знании времени запаздывания, т. е. времени, в течение которого вещество не может быть зарегистрировано в камере с измеряемым раствором.

Определение диффузионных параметров с помощью методов, основанных на измерении физико-химических свойств, заключается в прямом или косвенном фиксировании количества компонентов агрессивной среды в материале.

Коэффициент диффузии может быть найден из уравнения [23]

$$D = 0,0494 \frac{x^2}{\tau}, \quad (6.6)$$

где x – глубина проникновения среды;

τ – время, за которое произошло проникновение.

Для определения коэффициента диффузии также могут использоваться спектральные методы, методы радиоактивных изотопов, метод электропроводности или электрохимического потенциала и другие.

Определение диффузионных параметров возможно по регистрации границы вещества в материале. Скорость перемещения зоны заданной концентрации вдоль направления диффузии может быть рассчитана по уравнению [23]

$$X_t = \lambda \sqrt{t}, \quad (6.7)$$

где X_t – глубина границы заданной концентрации C_x за время t ;

λ – константа проникновения.

В общем случае время защитного действия покрытия складывается из нескольких составляющих [23]:

$$\tau_{\text{защ}} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3, \quad (6.8)$$

где τ_1 – время непроницаемости покрытия, характеризующееся нестационарным переносом среды в материал;

τ_2 – время накопления среды в покрытии, характеризующееся стационарным переносом среды;

τ_3 – время достижения недопустимых изменений на защищаемой поверхности.

Работоспособность защитного покрытия, как правило, определяется первым слагаемым уравнения (6.8). В этом случае достаточно зафиксировать время контакта среды и подложки, на которую нанесено покрытие. Для этих целей может быть использован электрохимический метод, который заключается в измерении величины потенциала, возникающего на межфазной границе «подложка – покрытие» [17, 36]. При проникновении агрессивной среды через полимерное покрытие к подложке (в момент контакта) наблюдается скачкообразное изменение значения электрохимического потенциала в отрицательную сторону (рис. 6.6).

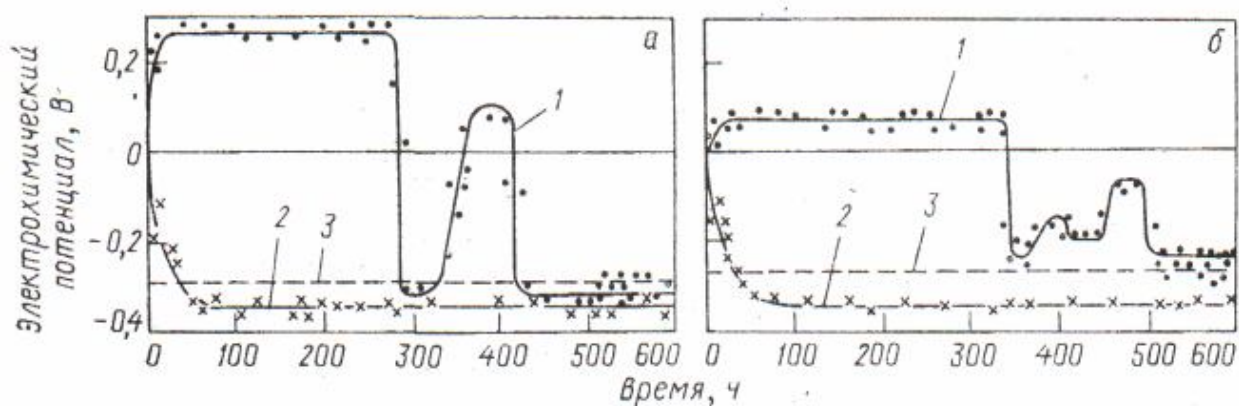


Рис. 6.6. Зависимость электрохимического потенциала покрытия (1), металла (2) и покрытия с дефектом (3) от продолжительности выдержки образца в 5,0%-ном растворе серной кислоты; покрытие из смолы ПН-16 (а) и ЭД-20 (б)

Непостоянство электрохимического потенциала в начальный период контакта агрессивной среды с подложкой можно объяснить небольшим количеством проникшего к подложке электролита. В дальнейшем количество электролита увеличивается, повышается надежность его контактирования с подложкой, в результате этого стабилизируется значение электрохимического потенциала в системе «подложка – полимер – среда». Необходимо отметить, что момент резкого изменения электрохимического потенциала системы характеризуется изменением вида кинетической кривой сорбции. Визуальные наблюдения за состоянием поверхности подложки после извлечения образцов из раствора агрессивной среды свидетельствует о наличии следов коррозии в виде пятен. Повышения информативности этого метода можно добиться путем предварительной поляризации образца.

Для исследования лакокрасочных покрытий может использоваться импедансный метод, не оказывающий разрушающего действия на испытываемую систему. Обычно импедансным методом пользуются при исследовании неэлектропроводных покрытий, однако он применим и для электропроводных покрытий. Наиболее хорошие результаты этот метод дает при исследовании тонкослойных покрытий, для которых возможно применение простых эквивалентных схем замещения (рис. 6.7) [22, 23].

Качество покрытия может быть оценено по активной составляющей импеданса R_a . Для этого необходимо собрать установку, представленную на рис. 6.8, и выполнить расчет по формуле (6.9):

$$R_a = \frac{\left(\frac{U_u}{U_{ш}} \cos \varphi - 1\right)^2 + \left(\frac{U_u}{U_{ш}}\right)^2 \sin^2 \varphi}{\frac{U_u}{U_{ш}} \cos \varphi - 1} R_{ш}, \quad (6.9)$$

где $R_{ш}$ – сопротивление шунта;

U_u – напряжение, подаваемое с генератора сигналов;

$U_{ш}$ – падение напряжения на шунте;

φ – угол сдвига фаз.

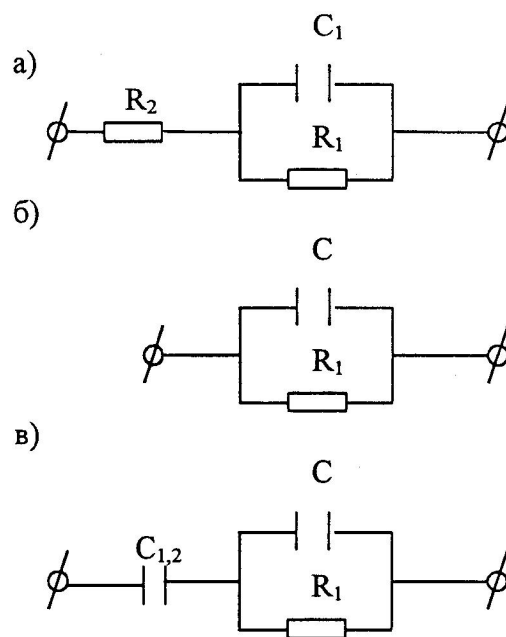


Рис. 6.7. Эквивалентные схемы, имитирующие сопротивление и емкость покрытий:

a – свободная пленка в электролите; *б, в* – пленка покрытия на металле; R_2 – сопротивление слоя, пропитанного средой; R_1 – сопротивление слоя, не пропитанного средой; C_1 – емкость, создаваемая пленкой, перегораживающей проникновение электролита; $C_{1,2}$ – емкость, создаваемая пленкой после проникновения среды к металлу

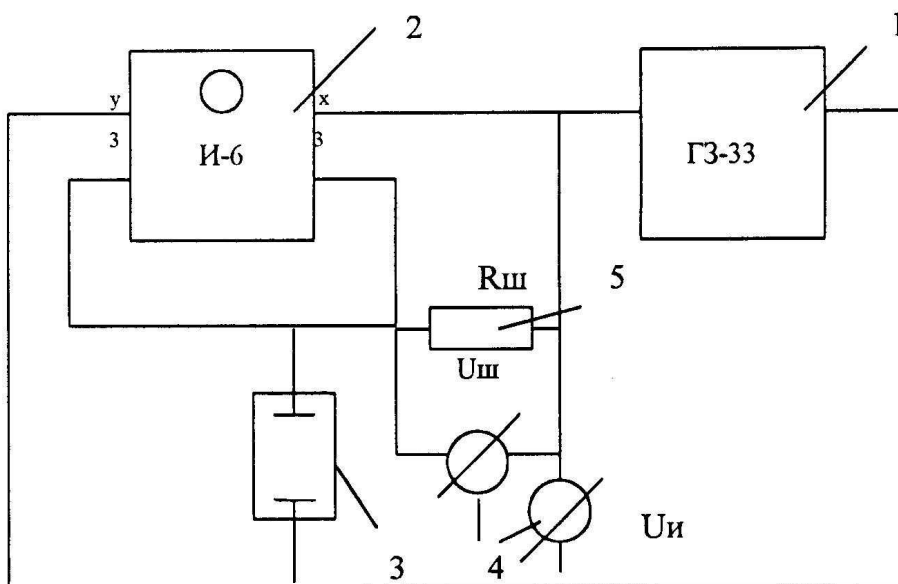


Рис. 6.8. Схема экспериментальной установки:
1 – генератор звуковых сигналов; *2* – осциллограф;
3 – измерительная ячейка; *4* – цифровые вольтметры;
5 – шунтирующее сопротивление $R_{ш}$

Показателем химической стойкости покрытия из полимерного материала в агрессивной среде может служить изменение массы образца во время испытания (как увеличение, так и уменьшение) или объема. Наиболее правильно проводить оценку по одному или нескольким параметрам во времени. Это позволяет установить, по какому механизму происходит разрушение покрытия, и определить его долговечность.

В настоящее время количественные показатели получены для относительно небольшого количества систем «полимерное покрытие – агрессивная среда», поэтому большое распространение имеют балльные (качественные) системы оценок. В отечественной практике химическую стойкость защитных полимерных покрытий оценивают по пятибалльной и десятибалльной шкалам (табл. 6.2) [23, 24].

Таблица 6.2

Оценка химической стойкости полимерных материалов

| Оценка стойкости | | Срок службы |
|--------------------------|---------------------------------|--|
| По десяти-балльной шкале | По пяти-балльной шкале | |
| 10 – 9 | Отличная | Стойкость 10 и более лет; при испытаниях до 1 года никаких изменений свойств не наблюдается |
| 8 – 7 | Хорошая | Стойкость 5-10 лет; при испытаниях до 1 года – незначительное ухудшение качества (изменение цвета, слабое набухание и др.) |
| 6 – 5 | Удовлетворительная | Стойкость 1-5 лет; при испытаниях до 1 года – заметное понижение качества и прочности до 30% |
| 4 – 3 | Неудовлетворительная (условная) | Стойкость до 1 года; при испытаниях до 1 месяца – заметное понижение качества и снижение прочности до 30% |
| 2 – 1 | Плохая | Стойкость до 1 месяца; материал быстро разрушается |

Адгезия к защищаемой поверхности – важный показатель защитных свойств покрытий. Адгезия определяется методом решетчатых или параллельных надрезов и методом отслаивания по ГОСТ 15140.

По методу решетчатых надрезов на поверхности испытуемого образца острым лезвием на определенном расстоянии делается равное количество перпендикулярно направленных надрезов глубиной до подложки. После нанесения решетки поверхность покрытия очищается кистью от отслоившихся кусочков пленки. Адгезия оценивается по четырехбалльной системе – при хорошей адгезии (1 балл) края надрезов ровные, отслоившихся кусочков нет. При плохой адгезии (4 балла) наблюдается полное или частичное отслаивание покрытия полосами или квадратами вдоль линий надрезов.

Метод отслаивания заключается в измерении усилия, необходимого для отслаивания защитной пленки и подложки.

Ударная прочность покрытия определяется воздействием свободно падающего с определенной высоты бойка с шариком на конце. Образцами служат стальные или алюминиевые пластинки с покрытием. После удара покрытие рассматривают в лупу с 4-кратным увеличением. При отсутствии на пленке трещин, вмятин или отслаивания увеличивают высоту падения бойка до тех пор, пока не будут обнаружены признаки нарушения пленки.

Твердость пленки оценивают по отношению времени затухания колебаний маятника, установленного на покрытии, ко времени затухания колебаний того же маятника, установленного на стеклянной пластине.

Прочность лакокрасочных покрытий при изгибе определяют при изгибе пластин с пленками вокруг стержней разного диаметра. Эластичность определяют на пресс-приборах, измеряя глубину прогиба зажатой по периметру фольги с покрытием под действием полусферического пуансона до появления трещин в покрытии.

Механические свойства лакокрасочных пленок оценивают, измеряя прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости. Испытания можно проводить на любой разрывной или универсальной машине.

6.4. Изменение свойств неметаллических материалов в процессе эксплуатации

В процессе эксплуатации изделия из полимерных материалов подвергаются воздействию технологических сред, зачастую при наличии повышенных температур и механических нагрузок. В результате такого воздействия первоначальные свойства материалов могут значительно меняться. Знание характера изменения свойств материалов, а также механизма происходящих при этом физико-химических процессов открывает возможность прогнозирования работоспособности и оценки надежности изделий с применяемыми полимерными материалами в реальных условиях эксплуатации. Оценка работоспособности нагруженных полимерных изделий в контакте с агрессивными средами (трубопроводы, резервуары и др.) связана в основном с такими свойствами, как непроницаемость для среды и устойчивость к разрушению.

6.4.1. Проницаемость полимерных материалов

Проницаемость полимерных материалов в самых общих случаях определяется двумя различными по природе и физической сущности процессами: диффузионной и фазовой проницаемостью.

Основной количественной характеристикой проницаемости полимерного материала является массовый поток диффундирующего вещества (пенетранта) [22, 23]

$$J = \frac{\Delta Q}{A \cdot \Delta \tau}, \quad (6.10)$$

где ΔQ – масса вещества, которое прошло за время $\Delta \tau$ через поперечное сечение площадью A .

Диффузионная проницаемость полимерных материалов характеризуется наличием градиентов концентраций, температурой, давлением пенетранта в системе и зависит также от физических и химических свойств системы. Суммарный процесс проникновения агрессивной среды через полимерный материал – это массоперенос, в свою очередь, обусловленный двумя процессами: диффузией и сорбцией. Диффузия характеризуется скоростью перемещения вещества через материал, а сорбция – количеством находящегося внутри материала вещества.

Для компонентов агрессивных сред, которые перемещаются в полимере, в общем случае используется термин «перенос». Термин «проникновение» применяется для описания явлений переноса на границе раздела фаз. Термин «диффузия» обычно связан с веществом, которое проникает в полимер. При описании диффузионных процессов в полимерах широко используется феноменологический подход.

В общем случае движущей силой процесса диффузии является разность термодинамических или химических потенциалов, которая в процессе переноса выравнивается, т. е. система стремится к равновесию. В более частном случае движущей силой процесса можно считать разность концентраций диффундирующего вещества. При феноменологическом подходе для описания диффузионных процессов используются общеизвестные уравнения Фика, которые справедливы при независимости коэффициента диффузии D от концентрации вещества C и направления потока, а также при отсутствии химических реакций между пенетрантом и материалом. Уравнения Фика в общем виде записываются как [23]

$$J = D \frac{\partial C}{\partial x}; \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.12)$$

Таким образом, по заранее известному коэффициенту диффузии при заданных начальных и конечных граничных условиях можно рассчитать концентрацию диффундирующего вещества, поток вещества через какое-либо сечение, количество вещества, проникшего за определенное время в полимерный материал и т. п.

Поглощение диффундирующего вещества полимерами называется сорбцией. Свойства полимерных материалов таковы, что они способны сорбировать заметные количества жидких сред. Внешним признаком наличия процесса сорбции полимерным материалом агрессивной среды является увеличение массы и объема материала.

Процесс сорбции низкомолекулярных веществ полимерами протекает в две стадии: конденсация (адсорбция) низкомолекулярного вещества на поверхности полимера и сорбция вещества в объеме полимерного тела. Исследование кинетики сорбции низкомолекулярных веществ полимерами позволяет изучать структуру полимеров и ее изменение в зависимости от различных факторов.

Однако сегодня не существует единой теории, связывающей количество сорбируемой и проникающей среды с фундаментальными свойствами полимерных материалов – химическим составом и структурой, особенно в случаях, когда агрессивная среда и полимерный материал представляют собой многокомпонентные системы, наиболее часто встречающиеся в практике защиты от коррозии [22, 23]. Поэтому при количественном описании этих процессов, как правило, используются экспериментальные данные, которые с достаточной для практики достоверностью позволяют получить ответы на вопросы: сколько вещества и с какой скоростью поглощает или пропускает тот или иной материал в конкретных условиях эксплуатации; как меняются эти характеристики во времени; как учесть изменение свойств полимеров при прогнозировании работоспособности оборудования и т. д.

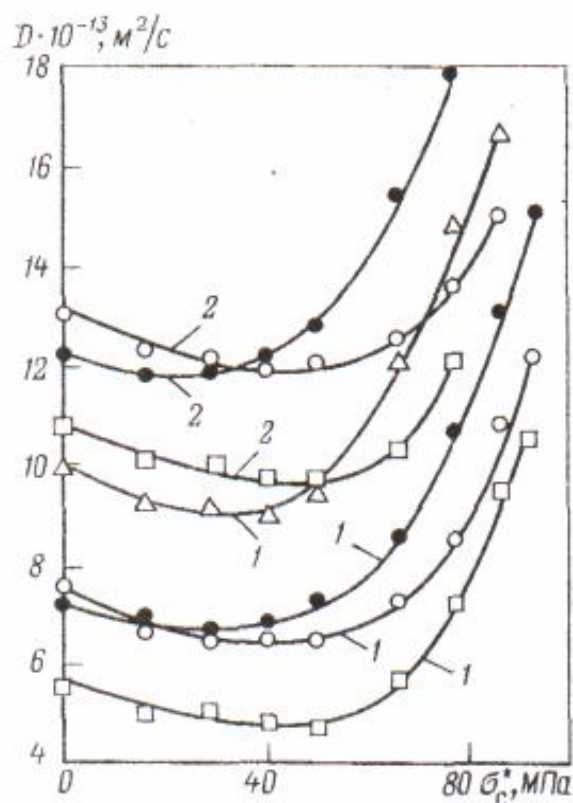


Рис. 6.9. Зависимость коэффициента диффузии среды от напряжения сжатия. Температура, °C: 1 – 20; 2 – 70.
Среда: • – вода; ○ – серная кислота; Δ – соляная кислота;
□ – уксусная кислота

Механические напряжения и деформирование полимерного образца могут оказать значительное влияние на процессы диффузии и проницаемости низкомолекулярных веществ. Например, двухосное растяжение полимерных материалов в жидких средах вызывает резкое увеличение проницаемости при достижении критической величины деформации, которая может быть определена для заданной пары «полимер – среда». Напряжения сжатия по-разному влияют на изменение массы образца (рис. 6.9). Вначале с ростом нагрузки на образец до определенной величины скорость переноса среды в материал снижается, что может быть вызвано замыканием в нем микродефектов. Дальнейшее возрастание напряжения сжатия приводит к увеличению переноса среды в материал, что связано с ростом напряжения растяжения, возникающего в плоскости, перпендикулярной действию напряжений сжатия. Это приводит к раскрытию микродефектов в по-

лимерном материале. Таким образом, величину критической деформации можно использовать в качестве критерия предельного состояния. Превышение критической деформации может даже привести к изменению механизма переноса вещества.

В процессе сорбции растворителей полимерами часто наблюдаются резко разграниченные области с различной степенью набухания. Это явление обусловлено резкой зависимостью коэффициента диффузии от концентрации диффундирующего вещества, а также наличием специфического взаимодействия полимера с веществом. В такой системе в процессе сорбции из-за неодинаковой подвижности молекул сорбируемого вещества и сегментов полимера возникают нестационарные напряжения. Возникающие внутренние напряжения влияют, в свою очередь, на кинетику набухания.

Особый интерес представляет взаимодействие полимерных материалов с химически активными средами. В гетерогенных системах, где скорость подвода реагирующих веществ во много раз больше скорости химического взаимодействия, процесс может быть описан уравнением нулевого порядка. Скорость реакции постоянна во времени:

$$V_{c,t} = kC_0, \quad (6.13)$$

где k – константа скорости химической реакции;

C_0 – концентрация агрессивной среды на поверхности полимера.

Экспериментальным путем можно определить скорость реакции и для других, более сложных случаев.

6.4.2. Устойчивость к разрушению

Соппротивление твердого тела разрушающему действию механических напряжений обычно называют прочностью. В физическом и

физико-химическом аспекте разрушение тела является результатом преодоления взаимодействия между атомами и молекулами. С этой точки зрения можно выделить несколько видов воздействия, приводящих к потере прочностных свойств и разрушению твердого тела: действие механических напряжений, воздействие повышенных вплоть до точки плавления, испарения или деструкции температур, действие физически активных сред, действие химически активных сред и др.

При использовании неметаллов в качестве конструкционных материалов для изготовления различной аппаратуры и трубопроводов встает вопрос о выборе расчетного сопротивления разрушению.

Все существующие материалы, особенно полимерные, имеют дефектную структуру, отличающуюся от идеальной. Наличие дефектности ведет к тому, что реальная техническая прочность на 2-3 порядка ниже теоретической.

Наиболее просто механические характеристики материалов находятся по результатам кратковременных машинных испытаний. Эти результаты для оценки длительной прочности необходимо скорректировать с учетом различных коэффициентов, например, следующим образом:

$$\sigma_{\partial л} = \sigma_{\sigma} \cdot K \cdot K_{\partial л} \cdot m_b \cdot m_a m_t, \quad (6.14)$$

где σ_{σ} – нормативное сопротивление, установленное по результатам кратковременных машинных испытаний по соответствующим стандартам;

K – коэффициент однородности;

$K_{\partial л}$ – коэффициент длительного сопротивления;

m_b, m_a, m_t – коэффициенты условий работы материалов, эксплуатируемых при повышенной влажности, при воздействии агрессивных сред и при повышенных температурах.

Такой подход является упрощенным и неприемлемым при создании надежного, долговечного и экономичного оборудования из неметаллических материалов, так как согласно теории Гриффитса разрушение в реальном материале является результатом развития дефектов и происходит не мгновенно, а постепенно, с возникновением новых поверхностей раздела. В результате наблюдается зависимость времени до разрушения материала от уровня механических нагрузок, их вида, температуры, наличия или отсутствия агрессивной среды, т. е. температурно-силовая зависимость долговечности.

Температурно-силовая зависимость долговечности на воздухе, по С.Н. Журкову, имеет вид [22, 23]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (6.15)$$

где τ – долговечность (время до разрушения) материала;

τ_0 – предэкспоненциальный множитель;

U_0 – начальный энергетический барьер процесса разрушения;

γ – структурно-чувствительный параметр;

σ – механические напряжения в материале;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

Данная зависимость имеет фундаментальное значение, так как соблюдается для самых разных материалов. Воздействие агрессивных сред значительно осложняет картину разрушения материалов и не только приводит к снижению долговечности, но и изменяет характер ее зависимости от температуры и напряжения. Как видно из рис. 6.10,

при разрушении в жидких агрессивных средах наблюдается перегиб линии долговечности при некоторых значениях действующих напряжений, и зависимость может быть разделена на три участка.

Наличие участков с различным наклоном может объясняться наложением трех параллельных процессов [23, 34]:

- 1) термофлуктуационного накопления повреждений под действием механических напряжений, развивающегося со скоростью v ;
- 2) адсорбционного накопления повреждений, имеющего скорость v_{adc} ;
- 3) коррозионного (агрессивного) воздействия среды, вызывающего разрушение со скоростью $v_{хим}$, т.е.

$$v_{\Sigma} = v + v_{adc} + v_{хим}. \quad (6.16)$$

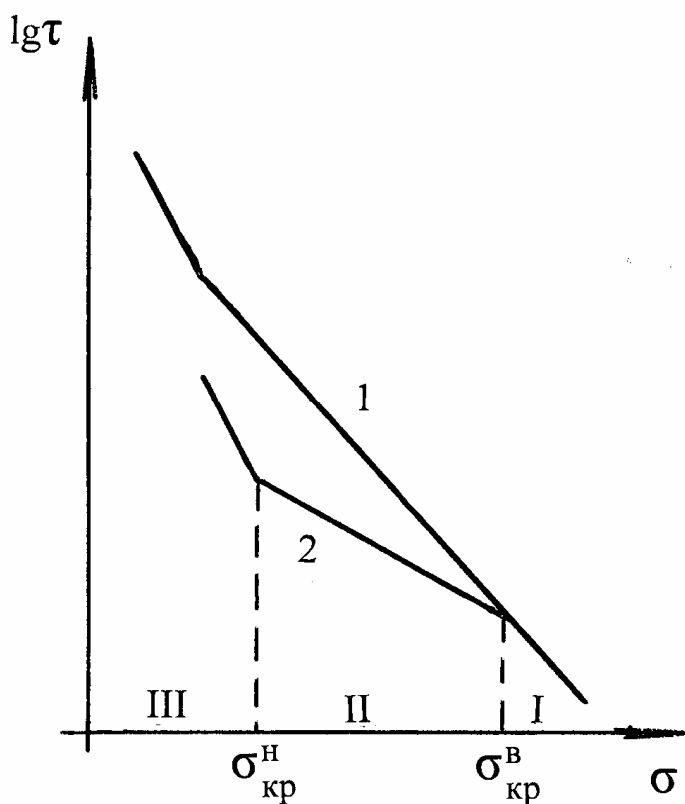


Рис. 6.10. Силовая зависимость долговечности на воздухе (1) и в агрессивной среде (2)

Тогда при заданной концентрации среды будет существовать верхнее критическое напряжение $\sigma_{кр}^6$, выше которого (область I) $v \gg v_{адс} + v_{кр}$, т. е. долговечность материала в агрессивной среде и на воздухе одинакова. В области средних напряжений (область II) роль $v_{адс}$ и $v_{хим}$ становится решающей, и долговечность резко снижается под действием среды. При малых напряжениях (область III) снова изменяется вид зависимости; это вызвано, очевидно, тем, что скорость процесса термофлуктуационного накопления повреждений стремится к нулю.

Долговечность в области II хорошо описывается уравнением

$$\tau' = \tau'_0 \exp\left(\frac{U'_0 - \gamma'\sigma}{RT} - \alpha C\right), \quad (6.17)$$

где τ' , τ'_0 , U'_0 , γ' – те же параметры, что и в уравнении С.Н. Журкова, характеризующие температурно-силовую зависимость долговечности в агрессивной среде;

C – концентрация агрессивной среды;

α – коэффициент.

Решение уравнений (6.15) и (6.17) относительно напряжения дает зависимость для определения расчетного сопротивления конструкционных неметаллических материалов:

на воздухе
$$\sigma_{дл} = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - RT \frac{\tau_c}{\tau_0} \right);$$

в агрессивной среде
$$\sigma'_{дл} = \frac{1}{\gamma'} \left[U'_0 - RT \left(\ln \frac{\tau'_c}{\tau'_0} + \alpha C \right) \right],$$

где τ_c, τ'_c – срок службы конструкции.

Данные уравнения позволяют проводить выбор расчетного сопротивления для создания изделий с требуемым уровнем надежности.

Совместное решение уравнений (6.15) и (6.17) позволяет установить значение напряжения $\sigma_{кр}^6$ (см. рис. 6.10), при котором наблюдается отклонение температурно-силовой зависимости долговечности в среде от соответствующего значения на воздухе:

$$\sigma_{кр}^6 = \frac{U_0 - U'_0}{\gamma - \gamma'} + \frac{\ln \tau_0 - \ln \tau'_0}{\gamma - \gamma'} RT + \frac{\alpha}{\gamma - \gamma'} RTC. \quad (6.18)$$

Вид нагружения учитывается величиной структурно-чувствительного параметра, а масштабный фактор – показателем однородности материала.

Долговечность при циклическом нагружении обычно меньше, чем при статическом. При знакопеременных нагрузках долговечность меньше, чем при одностороннем циклическом нагружении. С увеличением частоты циклов долговечность уменьшается. Усталостные свойства характеризуются чаще всего числом циклов до разрушения или определяются по снижению какой-либо характеристики после заданного времени воздействия циклической нагрузки.

Особо опасным эффектом от совместного воздействия на полимерный материал агрессивной среды и механических напряжений является коррозионное растрескивание, которое может происходить как за счет уже имеющихся в конструкции трещинообразных дефектов, так и за счет дефектов, возникающих при непосредственном контакте агрессивной среды с напряженным полимером. Этот вид разрушения может наблюдаться даже в инертных средах, которые на ненапряженный полимер практически не действуют.

Трещиностойкость полимерных материалов в агрессивных средах оценивается по времени до появления микротрещин на поверхности образца и по напряжению растрескивания при постоянной деформации или других режимах нагружения. В настоящее время для

описания растрескивания полимерных материалов стали успешно применяться методы линейной механики разрушения.

6.5. Прогнозирование работоспособности оборудования из неметаллов и долговечности полимерных покрытий

Применение полимерных материалов в технике защиты от коррозии является одним из эффективных мероприятий, направленных на повышение надежности изделий, снижение их материалоемкости и, в конечном итоге, на уменьшение коррозионных потерь. Применение полимерных материалов развивается по двум самостоятельным направлениям [23]:

- 1) защита металлических конструкций полимерными (в том числе лакокрасочными) покрытиями;
- 2) создание изделий из коррозионно-стойких конструкционных материалов на полимерной основе.

Широкое применение полимерных материалов сдерживается неудачными случаями их использования, однако необходимо помнить, что не бывает плохих материалов, а бывают некачественные изделия, причина появления которых кроется в следующем:

- в ошибочном выборе того или иного материала;
- в нерациональном конструировании изделия;
- в неудовлетворительной технологии изготовления;
- в нарушении условий эксплуатации.

Располагая надежными методами прогнозирования работоспособности объектов, можно оптимизировать выбор материалов для конкретных изделий, более рационально конструировать изделия, оп-

ределять целесообразные условия эксплуатации объектов из полимерных материалов и материалов с защитными покрытиями, объективно оценивать срок службы и контролировать работоспособность объектов в процессе эксплуатации.

При прогнозировании осуществляется решение двух практически важных задач [22, 23]:

- 1) на заданный срок службы создается объект, соответствующий функциональному назначению, и устанавливаются предельно допустимые изменения эксплуатационных параметров этого объекта;
- 2) по установленным величинам допустимых изменений эксплуатационных параметров объекта оценивается срок его службы.

Первая задача прогнозирования носит активный характер, так как она решается на стадии создания объекта и направлена на обеспечение его работоспособности в течение установленного срока. Вторая задача прогнозирования пассивна, она решается применительно к уже функционирующему объекту и направлена на контроль его работоспособности.

Прогнозирование срока службы базируется на определении того, какие свойства полимерного материала или готовой конструкции и под действием каких факторов будут изменяться во времени. Одной из важнейших задач прогнозирования является установление количественных взаимосвязей фундаментальных свойств материала с эксплуатационными свойствами изделия.

В настоящее время наибольшее применение находят полуэмпирические методы, основанные на феноменологических подходах; при этом сложный процесс разрушения представляется в виде упрощенной модели, которая достаточно подробно исследована.

В общем случае срок службы емкости, например для воды, при воздействии механических напряжений будет определяться как

меньшее значение из двух величин: долговечности τ или времени непроницаемости τ_n . Воспользуемся экспериментальными данными по долговечности (рис. 6.11) и параметрам переноса.

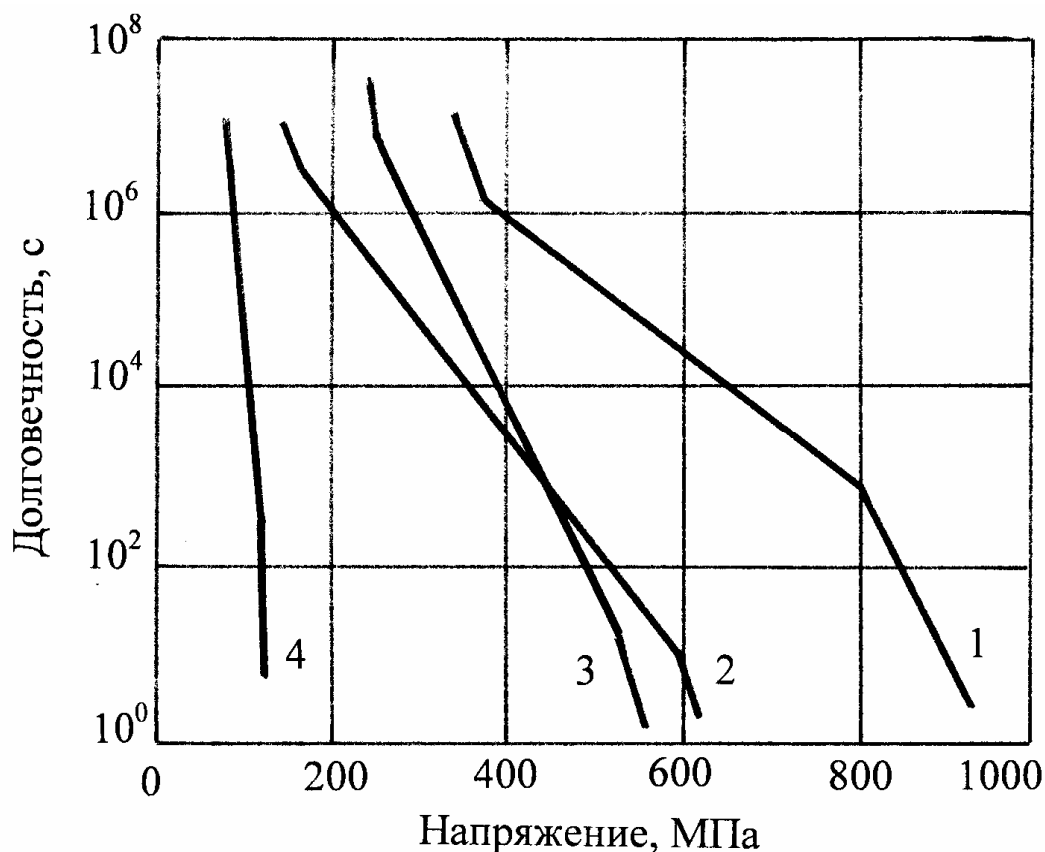


Рис. 6.11. Долговечность различных полимерных материалов:
 1 – АГ-4с при изгибе в H_2SO_4 ; 2 – то же при растяжении;
 3 – электропроводного стеклопластика при изгибе в воде;
 4 – ДГ-2 при сжатии в H_2SO_4 при 20 °С

Представленные на рис. 6.11 результаты испытаний хорошо коррелируют с приведенным ранее уравнением типа уравнения Журкова. Наиболее общими характеристиками процесса разрушения являются термоактивационные параметры U'_0 и γ' . Их применение позволяет в значительной мере отказаться от детального изучения механизма разрушения материала. Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что кривые долговечности в агрессивных средах являются стадийными.

Определение τ_n возможно по результатам изучения кинетики проникновения агрессивной среды в ненапряженный и напряженный материал. Для приведенных материалов процессы переноса в ненапряженный материал описываются законами активированной диффузии, а величины коэффициентов диффузии приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Свойства некоторых материалов

| Материал | $D \cdot 10^{-15}$, м ² /с | $m \cdot 10^{-15}$, м ² /с·МПа |
|--------------------------------|--|---|
| АГ-4с | 0,32 | 0,025 |
| ДГ-2 | 7,5 | 0,033 |
| Электропроводный стеклопластик | 5,4 | 0,047 |

С помощью полученных коэффициентов время непроницаемости рассчитывается по уравнению (6.16):

$$\tau_n = \frac{L^2}{kD}, \quad (6.19)$$

где L – толщина.

Величина коэффициента диффузии D определяется структурой материала и природой среды, а также зависит от температуры и концентрации среды. Зависимость D от температуры с достаточной для практических целей точностью описывается уравнением Аррениуса. В области низких напряжений коэффициент D меняется незначительно, и в расчетах может применяться величина, полученная для ненапряженных материалов. Величина коэффициента диффузии в напряженный материал D_n зависит от вида напряженного состояния и уровня приложенных напряжений и в первом приближении может определяться зависимостью

$$D_n = D + m(\sigma - \sigma_{кр}), \quad (6.20)$$

где m – эмпирический коэффициент, зависящий от природы среды, материала и от вида нагружения;

$\sigma_{кр}$ – критическое напряжение, соответствующее первому перегибу кривых $\lg \tau - \sigma$ (см. рис. 6.11).

Данная методика позволяет на научной основе прогнозировать срок службы полимерной аппаратуры.

В качестве примера проведем расчет срока службы плоского днища емкости для воды из электропроводного стеклопластика толщиной 1,0 мм при действии изгибающих напряжений величиной 250 МПа. Из рис. 6.10 долговечность материала τ составляет 107 с, или 0,32 года, а время непроницаемости τ_n по данным табл. 6.3 составляет $3 \cdot 10^7$ с, или 0,95 года. Следовательно, срок службы определяется долговечностью и составляет 0,32 года. При уровне напряжений 240 МПа долговечность составит $5 \cdot 10^7$ с, или 1,6 года, т.е. срок службы будет определяться временем непроницаемости и составит 0,95 года.

Методология прогнозирования долговечности полимерных покрытий определяется, прежде всего, правильностью выбора критериев оценки, уровнем экстраполяции результатов лабораторных испытаний и точностью выбранных моделей.

Основное функциональное назначение защитных покрытий заключается в создании препятствия непосредственному контакту агрессивной среды с конструкционным материалом. Дополнительными функциями могут являться антиадгезионные, противозэрозионные и др.

В общем случае долговечность конструкции с защитным покрытием τ_n складывается из времени непроницаемости покрытия τ_n , времени воздействия проникшей среды до нарушения адгезионной прочности и целостности покрытия τ_a , допустимого времени эксплуатации незащищенной конструкции τ_k .

Слагаемое τ_n определяется так же, как и для объекта, целиком изготовленного из неметаллического материала.

Если при оценке долговечности защитных покрытий влияние проницаемости и химической стойкости изучено достаточно полно, то оценка роли адгезионной прочности менее ясна. Адгезионная прочность полимерных покрытий должна рассматриваться с учетом диффузии среды; при этом возможны три случая.

Для первого из них, когда диффузия через покрытие незначительна, характерно сохранение исходной адгезионной прочности в течение длительного периода, и второе слагаемое τ_a вносит значительный вклад в долговечность покрытия. При резком уменьшении адгезионной прочности и отслаивании покрытия от подложки (второй случай) величиной τ_a можно пренебрегать. И, наконец, когда наблюдается неинтенсивное снижение адгезионной прочности при воздействии на покрытие агрессивных сред, слагаемые τ_n и τ_k становятся сравнимыми и должны учитываться в расчетах.

Эксплуатация конструкции с поврежденным покрытием обычно не допускается или допускается кратковременно, и слагаемое τ_k не учитывается. При необходимости величина τ_k может быть найдена по скорости коррозии металлов.

Таким образом, при оценке долговечности защитных покрытий применительно к противокоррозионной защите основными критериями являются прочность и деформируемость, химическая стойкость, проницаемость и адгезионная прочность. Наиболее правильным можно считать комплексный подход с использованием нескольких критериев оценки.

6.6. Коррозионно-стойкое оборудование из неметаллических материалов

В нефтедобывающей промышленности оборудование из неметаллических материалов пока не получило достаточно широкого применения, хотя можно отметить использование винипласта, фторопласта, стеклопластиков и бипластмасс [22, 23, 33].

Сосуды из винипласта изготавливают путем формования отдельных элементов с последующей сваркой или склеиванием. Сварка винипласта основана на том, что при температуре 220-240 °С и небольшом давлении отдельные части из данного материала способны соединяться. Пресс-формы изготавливают из металла или дерева. При изготовлении днищ из тонких листов винипласта также применяется вакуумное формование.

Сварка может производиться с помощью газовой горелки, которой одновременно разогреваются свариваемые кромки и присадочный пруток. Кромки свариваемых листов предварительно разделяются. Качество сварных соединений проверяется в процессе сварки визуально. Качественная сварка характеризуется легким закипанием прутка и материала при их контакте [23].

Для получения хорошего качества склейки соединяемые поверхности подвергают дробеструйной обработке.

Аппараты из винипласта изготавливают диаметром до 1400 мм для работы при температуре от 0 до 40 °С. При конструировании и изготовлении аппаратов из винипласта необходимо увеличивать жесткость деталей, работающих на изгиб, особенно в местах сварки, путем приварки ребер жесткости.

Широко применяют в промышленности также насосы, вентиляторы, трубопроводы и другое оборудование из винипласта [22, 23].

Химически стойкую аппаратуру, ее детали и узлы изготавливают из фторопласта прессованием с последующим спеканием или механической обработкой на станках из спеченных полуфабрикатов. Из фторопласта производят емкостную и теплообменную аппаратуру, насосы и мешалки, отличающиеся высокой химической стойкостью.

Аппаратура из стеклопластиков находит все более широкое применение, так как обладает высокой химической стойкостью и удельной прочностью, сравнимой с металлами. В зависимости от назначения изделий из стеклопластиков и предъявляемых к ним требований применяют определенные связующие и армирующий наполнитель [23, 33].

Изделия из стеклопластиков можно получать из предварительно подготовленных композиций переработкой их различными методами (прессование, формование), а также, в отличие от других материалов, при непосредственном контактировании основных составляющих этих композиций в процессе производства изделий [23]. В первом случае имеется в виду материал, который легко транспортируется и пригоден для переработки в изделия в течение строго регламентированного периода (например, фенолоформальдегидный стеклопластик АГ-4с), а во втором – только компоненты (синтетическая смола, отвердитель, пластификатор, армирующий наполнитель и др.), образующие стеклопластик в виде изделия в процессе его производства.

Процесс производства изделий из стеклопластиков сводится к послойному нанесению на форму стекловолокнутого материала, одновременно пропитываемого связующим. В качестве стеклонеполнителей применяют ткани различного плетения (полотняного, диагонального, саржевого и т. п.), нетканые материалы (стекломаты) или нити и жгуты. От вида армирующего наполнителя и способа его укладки зависит прочность получаемого материала [33].

Можно получать крупногабаритные изделия с применением несложной и дешевой оснастки и сравнительно простой технологии.

При ручном способе изготовления крупногабаритной емкостной аппаратуры обычно применяют стеклоткань, стеклохолст и стеклорогожку, раскроенные на заготовки. Заготовки погружают в ванну со связующим, укладывают на форму с перекрытием стыков на 20-25 мм и прикатывают роликом. Связующее можно наносить на заготовки из пульверизатора. Этот процесс возможен только для тех связующих, которые могут отверждаться при нормальной температуре в течение периода, необходимого и достаточного для формования изделия.

Процесс формования изделий из стеклохолстов аналогичен процессу получения изделий из стеклотканей. Стеклوماتы можно укладывать в форму также несколькими слоями с обязательной послойной пропиткой связующим.

Наиболее распространен метод изготовления емкостного оборудования в виде оболочек вращения из стеклопластиков намоткой на специальных установках стеклонитей (жгута, ровницы) по различным направлениям – в виде решетки, по меридианам и кольцам, в виде спирально перекрещивающихся слоев и т.д. [23, 33].

Установка для намотки включает барабан и подвижную головку, которая служит для раскладки стеклонитей по длине оправки. Стекловолокно подается с бобин и наматывается на оправку в виде ленты определенной ширины с определенным рисунком раскладки. При формовании изделия смолу можно наносить в процессе прохождения нити через ванну со связующим. Содержание связующего в готовом изделии регулируется натяжением нити в процессе намотки [20, 22].

Наличие в стеклопластике армирующего наполнителя приводит к возрастанию гетерогенности материала и его повышенной проницаемости. В связи с этим в промышленности нашли применение бипластмассы, которые сочетают высокую химическую стойкость и низкую проницаемость пластмасс с высокой прочностью стеклопластиков.

Известны следующие способы производства изделий из комбинированных материалов [22, 23]:

1. Изготовление изделий из конструкционной пластмассы (винипласт, пентапласт) с последующим усилением стекложгутом на связующем холодного отверждения.

2. Изготовление изделий из листового или рулонного полуфабриката, представляющего собой стекловолокнистый материал с накатанным слоем термопласта с последующим усилением стеклопластиком на связующем холодного отверждения.

3. Изготовление изделий из стеклопластика любым способом с последующей защитой внутренней поверхности термопластом с помощью клея.

Все эти способы обеспечивают благоприятное сочетание свойств комбинированного материала.

6.7. Технология нанесения защитных покрытий из лакокрасочных материалов

Лакокрасочные антикоррозионные покрытия получают на защищаемой поверхности в результате высыхания или отвердевания нанесенных жидких лакокрасочных материалов.

Качество антикоррозионных лакокрасочных покрытий, а следовательно, и срок службы зависят от тщательности подготовки поверхности под покраску, правильного выбора самого материала и точного соблюдения технологии нанесения. Выбор окрасочных составов, количества слоев и последовательности нанесения определяются нормативными документами, проектами и рекомендациями производителей. Структура покрытия в зависимости от конкретных условий эксплуатации защищаемого объекта может меняться, но чаще всего лакокрасочное покрытие состоит из грунтовки, шпатлевки и покровных слоев.

Грунтовочные составы обеспечивают лучшую адгезию и повышают защитные свойства покрытия. В зависимости от характера защищаемой поверхности меняется состав грунта. Шпатлевочные составы предназначены для выравнивания (при необходимости) загрунтованной поверхности. Шпатлевка значительно улучшает внешний вид покрытия, но в то же время снижает его механическую прочность и защитные свойства. Покрытия, эксплуатирующиеся в жестких условиях воздействия агрессивных сред, наносятся без шпатлевки. Покровные составы являются наиболее важной частью покрытия и обеспечивают его стойкость и непроницаемость агрессивной среды к конструкционному материалу в эксплуатационных условиях [23].

Работы по нанесению защитных покрытий начинаются с подготовки поверхности, которая заключается в очистке от ржавчины, окалины, пыли, остатков старых покрытий и жировых загрязнений. В зависимости от характера загрязнения поверхности оборудования и его габаритов очистка может проводиться вручную, механизированными механическими способами или с помощью химических реагентов.

Следует учитывать, что надежное покрытие можно получить только при безукоризненной подготовке поверхности. Особое внимание следует обращать на подготовку поверхности в зоне сварных швов, так как чаще всего именно здесь защитные покрытия разрушаются.

Ручная очистка производится скребками, щетками и шаберами. Для механической очистки от ржавчины могут применяться инструменты с электро- или пневмоприводом. Механизация очистки может также осуществляться путем применения пескоструйной или дробеструйной обработки поверхности. В качестве абразивного материала используются кварцевый песок или металлическая дробь, которые выбрасываются с большой скоростью из сопла аппарата и разрушают обрабатываемую поверхность на глубину в несколько микрон.

После ручной или механической очистки металла необходимо удалить оставшуюся пыль волосатыми щетками с последующей обдувкой сжатым воздухом и протереть поверхность чистой ветошью, смоченной растворителем. Путем осмотра проводится проверка качества подготовки поверхности. Затем очищенная поверхность должна быть немедленно загрунтована во избежание появления ржавчины.

Нанесение лакокрасочных материалов может осуществляться воздушным и безвоздушным распылением, распылением в электрическом поле высокого напряжения, напылением порошковых полимерных материалов с одновременной или последующей термообработкой, окунанием (обливанием), кистью и ручными валиками и др.

Наиболее широкое распространение имеет способ окрашивания воздушным распылением, который заключается в том, что лакокрасочный материал диспергируется сжатым воздухом на мельчайшие частицы и равномерным слоем наносится на окрашиваемую поверхность [23]. При этом основная масса полидисперсных частиц осаждается на поверхности, а некоторая часть не достигает поверхности и образует туман.

Основным преимуществом данного метода является универсальность применения и необходимость лишь источника воздуха и систе-

мы вытяжной вентиляции. К недостаткам следует отнести большие потери лакокрасочного материала и значительный расход растворителей для разведения лакокрасочных материалов до рабочей вязкости.

Одним из наиболее прогрессивных методов нанесения лакокрасочных материалов является безвоздушное распыление [23, 33]. Сущность метода заключается в том, что распыление происходит под действием высокого гидравлического давления, создаваемого насосом во внутренней полости распыляющего устройства и вытесняющего лакокрасочный материал через отверстие сопла. Данный метод позволяет экономить до 20% лакокрасочных материалов за счет снижения потерь на туманообразование.

При окрашивании распылением в электрическом поле высокого напряжения частицы краски, попадая в него, приобретают электрический заряд и под действием электростатических сил оседают на окрашиваемой поверхности. Этот способ позволяет на 30-70% снизить расход лакокрасочных материалов по сравнению с пневматическим распылением, однако требует применения сложного оборудования и не позволяет добиться полного прокрашивания изделий сложной конфигурации.

Порошковые полимерные материалы позволяют получать покрытия с повышенной стойкостью к воздействию агрессивных сред. Они могут наноситься на защищаемые поверхности газопламенным методом, в псевдоожигенном слое, в электростатическом поле и плазменным методом. При использовании порошковых полимеров исключается применение органических растворителей и расширяется ассортимент применяемых материалов.

Способ окрашивания окунанием и обливанием отличается простотой, но имеет недостаток, заключающийся в образовании натеков и неравномерности покрытия.

При выполнении небольших объемов работ наряду с механизированными способами может использоваться и окраска кистями различной формы и малярными валиками.

Глава 7

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ

Для торможения коррозионного процесса требуется повлиять либо на образование иона металла, либо на свойства коррозионной среды. Наиболее эффективными являются методы, основанные на изменении свойств защищаемого металла. Однако с экономической точки зрения нередко предпочтительнее изменить свойства коррозионной среды или же применить комбинированные способы защиты. Можно выделить пять основных направлений борьбы с коррозией [1, 14, 16, 24]:

1. Обработка коррозионной среды, имеющая целью затормозить скорость катодной, анодной или общих реакций. Сущность метода сводится или к удалению веществ, ускоряющих коррозию, или к введению веществ, замедляющих ее (ингибаторы).
2. Электрохимическая защита, имеющая целью заставить анодные реакции протекать на специальных дополнительных электродах (катодная, анодная или протекторная защиты).
3. Защитные покрытия – как металлические, так и неметаллические.
4. Легирование металла либо замена его другим, более коррозионно-стойким.
5. Методы рационального конструирования.

Первое направление – снижение эффективности катодного или анодного процесса. Это может быть реализовано несколькими способами. К их числу относятся мероприятия, замедляющие катодный процесс, для этого необходимо уменьшить площади макрокатонов, например, путем закалки углеродистых сталей или улучшения химической чистоты применяемых материалов; повышением перенапряжения катодного процесса, например, путем легирования сталей мышьяком, сурьмой или висмутом. Эффективность анодного процес-

са можно понизить введением в применяемый материал легирующих добавок, повышающих термодинамическую устойчивость анодной фазы: легированием сталей никелем, никеля – медью, меди – золотом. Возможно также дополнительное легирование сплавов элементами, способствующими пассивированию анодной фазы: легирование сталей хромом, кремнием или алюминием, никеля – хромом. На снижение эффективности анодного процесса положительно влияет введение в хромистые и хромоникелевые стали стабилизирующих добавок, таких как титан, ниобий, ванадий, тантал и т. п. Наконец, снижения эффективности анодного процесса можно добиться уменьшением площади анодной фазы на поверхности материала путем проведения термической обработки, снижающей внутренние напряжения в материалах, и легированием сталей и сплавов элементами, препятствующими образованию зернограницных сегрегаций примесных атомов, например, легированием сталей такими элементами, как вольфрам и молибден.

Эта же группа методов борьбы с коррозией предусматривает модифицирование агрессивной внешней среды путем введения в нее ингибирующих добавок, снижающих ее агрессивность.

Второе направление предусматривает электрохимическую защиту, т. е. наведение в материале защищаемого изделия токов, препятствующих протеканию катодных или анодных процессов.

Третье направление подразумевает использование для борьбы с коррозией защитных покрытий. Основное назначение защитного покрытия, с одной стороны, состоит в создании барьерного слоя, препятствующего прониканию агрессивной среды к поверхности материала, с другой – в ограничении или предотвращении образования новой фазы (продуктов коррозии) на поверхности раздела «материал – покрытие», т. е. защитные покрытия должны обладать высокой химической устойчивостью, слабой проницаемостью для жидкостей и газов, хорошей адгезией к металлу или неметаллическому материалу, высокой стабильностью структуры и относительно высокой механической прочностью и долговечностью.

Для повышения эффективности защиты изделия, работающего в агрессивных средах, часто последовательно наносится несколько разнотипных покрытий, например цинковое покрытие с последующим фосфатированием или нанесением нескольких слоев лакокрасочного материала.

Четвертое и пятое направления методов реализуются на стадии формирования технических условий на изготовление устройства и его конструирования, на стадии металлургического производства применяемого при его изготовлении материала стали или сплава путем введения в них соответствующих легирующих добавок. При разработке изделий, работающих в агрессивных коррозионных средах, должны применяться такие конструктивные решения, которые не допустят образования в изделии застойных зон, узких щелей. При конструировании корпусных изделий должны быть предусмотрены вентиляционные отверстия и т. п.

7.1. Изменение состава среды

В промышленных условиях эксплуатации в ряде случаев уменьшение потерь от коррозии может быть достигнуто при помощи изменения состава агрессивной среды. Для этого используют два приема:

- 1) удаление из агрессивной среды веществ, вызывающих коррозию металлов;
- 2) введение в агрессивную среду специальных веществ, которые вызывают значительное снижение скорости коррозионного процесса. Такие вещества называются замедлителями, или ингибиторами, коррозии.

7.1.1. Снижение агрессивности среды

Значительное изменение состава коррозионной среды может быть достигнуто одним из перечисленных способов [24]:

- удаление кислорода при помощи деаэрации раствора, насыщения его азотом или добавления в него поглотителей кислорода;
- удаление кислот путем нейтрализации раствора гашеной известью или едким натром;
- удаление солей из воды, идущей на питание паровых котлов, путем обработки ее ионообменными смолами;
- вакуумирование.

Присутствие в среде, в которой пассивируются металлы, кислорода или других окислителей способствует процессу пассивации металлов и ведет к торможению коррозии. Во всех остальных случаях окислители стимулируют коррозию металлов.

Для снижения концентрации растворенного кислорода в него добавляют гидразин или сульфит натрия. Сульфит натрия применяют реже, так как его присутствие увеличивает содержание солей в воде.

Обработка водных растворов гашеной известью широко применяется в промышленности [12, 24]. Таким образом регулируют pH растворов, а также снижают содержание в них солей. При подщелачивании растворов образуются гидроксиды металлов, которые имеют более низкую растворимость, чем соответствующие соли. Часть гидроксидов выпадает в осадок, и содержание ионов металлов в растворе снижается.

7.1.2. Ингибиторная защита

Согласно стандарту ISO 8044-,1986 ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим.

Эффективность ингибиторов оценивается степенью защиты Z [12, 13, 24] (в %), которая при полной защите равна 100%, и коэффициентом торможения γ (ингибиторный эффект). Степень защиты определяется по формуле

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100 = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \cdot 100, \quad (7.1)$$

где K_1 и K_2 – скорости растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно;

i_1 и i_2 – плотности тока коррозии металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость в результате действия ингибитора:

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2} = \frac{i_1}{i_2}. \quad (7.2)$$

В формулах (7.1) и (7.2) величины Z и γ связаны между собой соотношениями:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100; \quad (7.3)$$

$$\gamma = \frac{1}{1 - \frac{Z}{100}}. \quad (7.4)$$

Ингибиторы подразделяются [12, 24]:

- по механизму своего действия – на катодные, анодные и смешанные;
- по химической природе – на неорганические, органические и летучие;

– по сфере своего влияния – в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами, всегда тоньше наносимых покрытий.

Ингибиторы могут действовать двумя путями [24]:

- уменьшать площадь активной поверхности;
- изменять энергию активации коррозионного процесса.

В результате адсорбции ингибитора происходит изменение структуры двойного электрического слоя, в том числе изменение величины адсорбционного скачка потенциала.

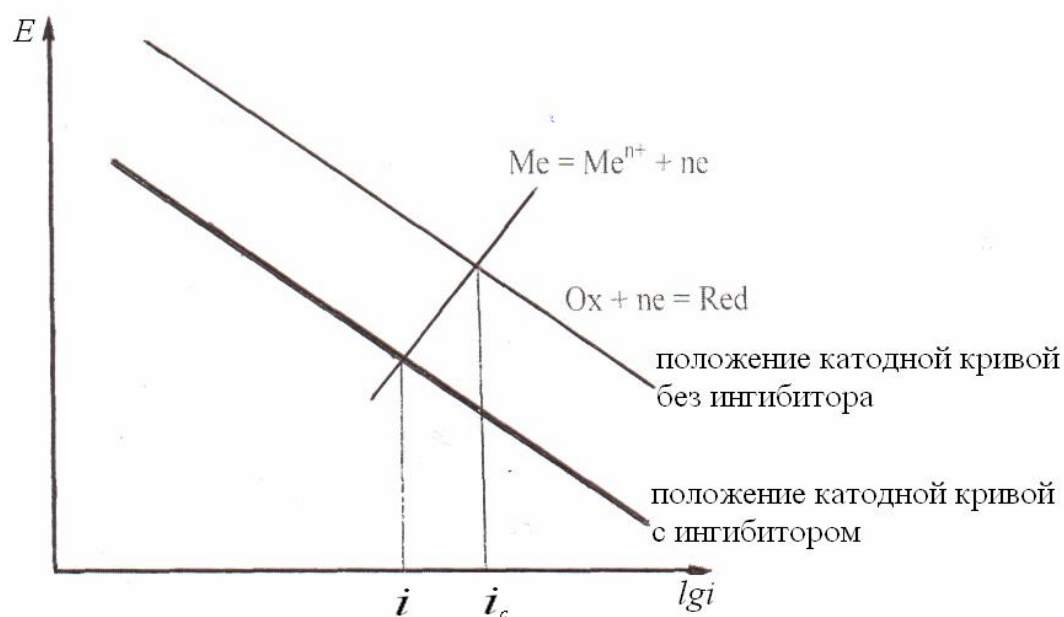


Рис. 7.1. Схема поляризационных кривых для реакций анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя в отсутствие и при наличии катодного ингибитора

Молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности металла, могут не влиять на скорость анодного окисления металла, но при этом снижать скорость катодного восстановления окислителя

(рис. 7.1). Такие ингибиторы называются **ингибиторами катодного типа**. Ингибиторы, молекулы которых снижают скорость анодного окисления металла, не изменяя при этом скорость катодного восстановления окислителя (рис. 7.2), называются **ингибиторами анодного типа** [24].

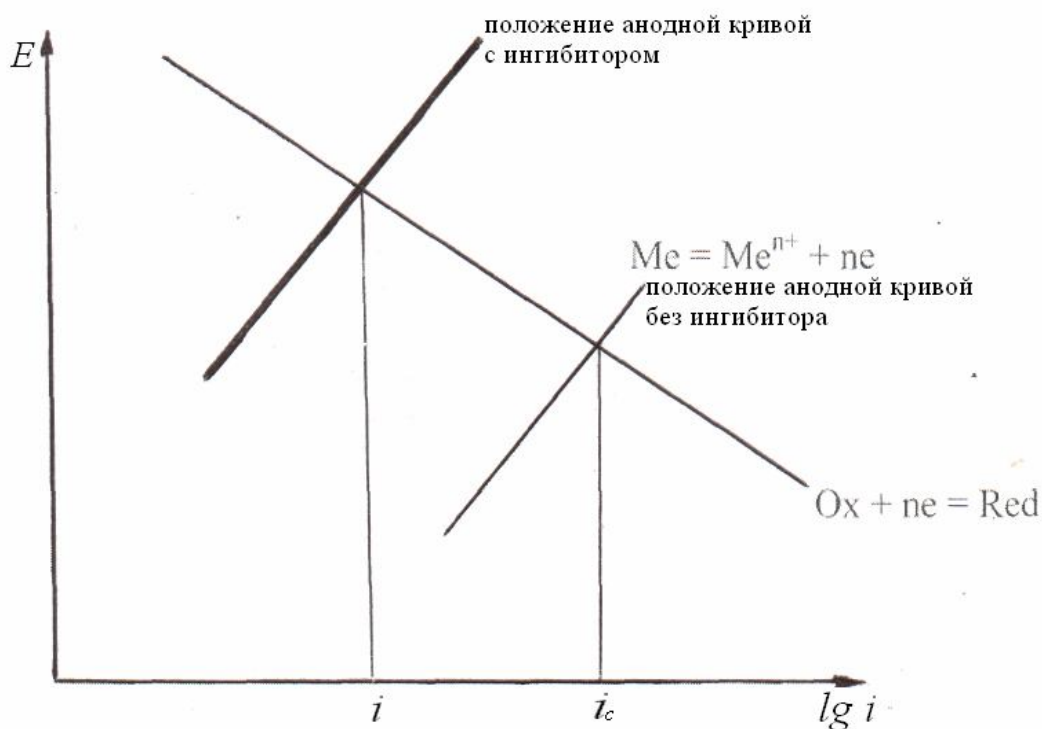


Рис. 7.2. Схема поляризационных кривых для реакций анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя в отсутствие и при наличии анодного ингибитора

Если молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности металла, снижают как скорость анодного растворения, так и скорость катодного восстановления окислителя, их называют **ингибиторами смешанного типа**. Они наиболее эффективны.

Адсорбция и формирование на металле защитных слоев обусловлены зарядом частиц ингибитора и способностью образовывать с поверхностью химические связи.

Катодные ингибиторы замедляют катодные реакции или активное растворение металла. Для предотвращения локальной коррозии более эффективны анионные ингибиторы.

На рис. 7.3 представлены поляризационные кривые для случая кислотной коррозии [24]. Торможение ингибитором одной из стадий коррозионного процесса вызывает увеличение поляризации. Чем выше эффективность действия ингибитора, тем круче наклон соответствующей поляризационной кривой. Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых позволяет определить потенциалы коррозии $E_{\text{кор}1}$ и $E_{\text{кор}2}$ и скорости коррозии $i_{\text{кор}1}$ и $i_{\text{кор}2}$. Сопоставление этих величин показывает, что в присутствии ингибитора $E_{\text{кор}}$ смещается в сторону более положительных значений, а скорость коррозии уменьшается. Используя значения $i_{\text{кор}1}$ и $i_{\text{кор}2}$, можно оценить эффективность ингибитора и найти Z и γ .

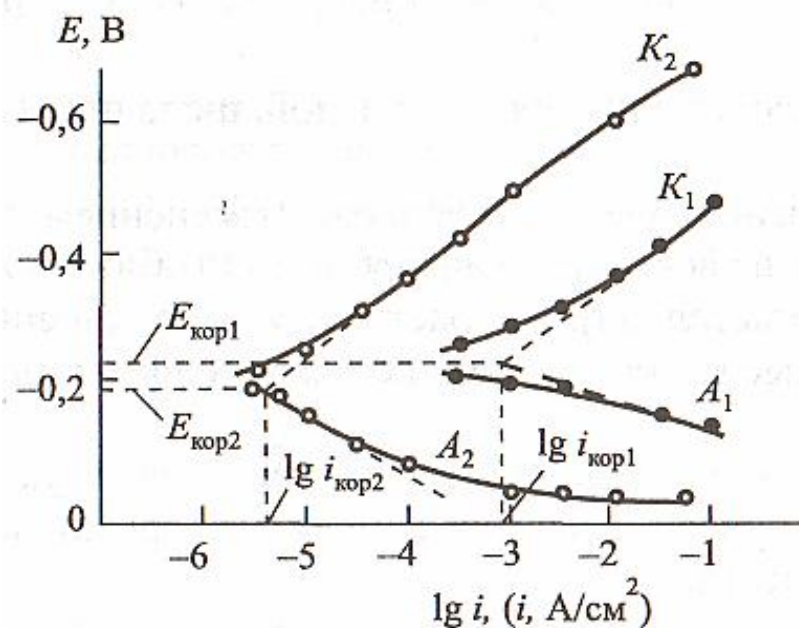


Рис. 7.3. Поляризационные кривые, поясняющие эффективность действия ингибитора:

A_1 и A_2 — анодные поляризационные кривые; K_1 и K_2 — катодные поляризационные кривые в отсутствие (K_1 и A_1) и в присутствии (K_2 и A_2) ингибитора

Ингибиторы подразделяются на неорганические и органические. Пример неорганического ингибитора — гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, самый дешевый экранирующий ингибитор. Неорганические катодные ингибиторы, содержащие катионы тяжелых металлов,

например $Bi(SO_4)_3$, чаще всего применяются, когда коррозия протекает с водородной деполяризацией (рис. 7.4) [1, 12, 24].

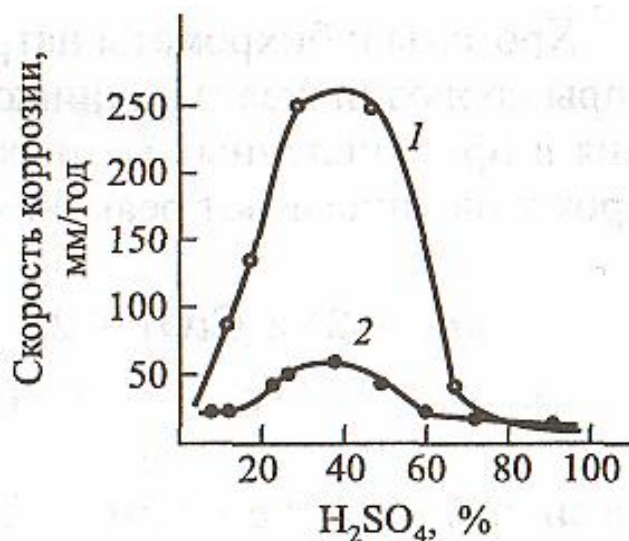


Рис. 7.4. Зависимость скорости коррозии стали в растворах H_2SO_4 :
1 – H_2SO_4 ; 2 – $H_2SO_4 + As^{3+}$ (0,045%)

Анодные неорганические ингибиторы образуют на поверхности металла тонкие ($\sim 0,01$ мкм) пленки, которые тормозят переход металла в раствор. К группе анодных замедлителей коррозии относятся химические соединения – пленкообразователи и окислители, часто называемые пассиваторами.

Катодно-анодные неорганические ингибиторы, например KJ , KBr в растворах кислот, тормозят анодный и катодный процессы за счет образования на поверхности металла хемосорбционного слоя.

Пленкообразующие ингибиторы защищают металл, создавая на его поверхности фазовые или адсорбционные пленки. В их число входят $NaOH$, Na_2CO_3 и фосфаты. Наибольшее распространение получили фосфаты, которые широко используют для защиты железа и стали в системе хозяйственных и коммунальных стоков.

В присутствии фосфатов на поверхности железа образуется защитная пленка. Она состоит из гидроксида железа, уплотненного фосфатом железа. Для большего защитного эффекта фосфаты часто используются в смеси с полифосфатами.

Пассиваторы тормозят анодную реакцию растворения металла благодаря образованию на его поверхности оксидов. Они являются хорошими, но опасными ингибиторами. При неверно выбранной концентрации в присутствии ионов Cl^- или при несоответствующей кислотности среды они могут ускорить коррозию металла и, в частности, вызвать очень опасную точечную коррозию [12].

Хроматы и бихроматы натрия и калия используются как ингибиторы коррозии железа, оцинкованной стали, меди, латуни и алюминия в промышленных водных системах.

Нитриты применяются в качестве ингибиторов коррозии многих металлов (кроме цинка и меди) при pH более 5. Они дешевы и эффективны в случае присутствия ржавчины. Защитное действие нитритов состоит в образовании поверхностной оксидной пленки.

Ингибиторы смешанного действия уменьшают скорости анодной и катодной реакций; к ним относятся, например, силикаты $xSiO_2 \cdot Me_2O$, и полифосфаты – $(MePO_3)_n$. Их защитное действие состоит в нейтрализации растворенного в воде углекислого газа и в образовании на поверхности металла защитной пленки (рис. 7.5) толщиной приблизительно 0,002 мм [24].

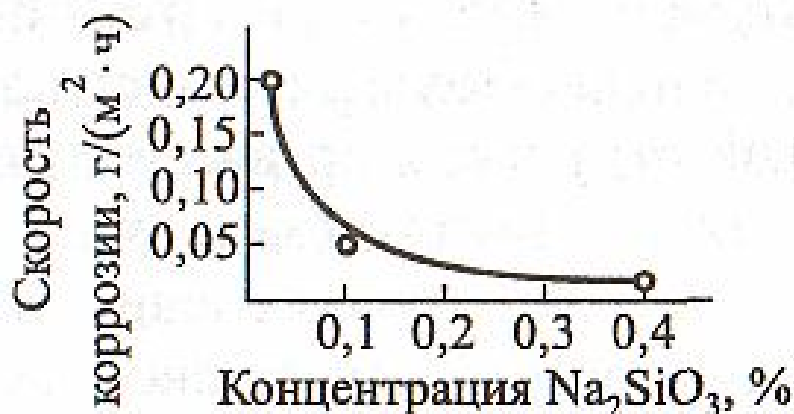


Рис. 7.5. Зависимость скорости коррозии стали в нейтральных водных растворах от концентрации Na_2SiO_3

Наибольшее распространение в промышленных условиях получили гексаметафосфаты натрия. Большой эффект достигается при совместном использовании фосфатов и хроматов.

Органические ингибиторы [12] – это ингибиторы смешанного действия: алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода.

Коррозионная активность нефти колеблется в очень широких пределах. Поэтому одни и те же типы ингибиторов используются как на стадии добычи, так и на стадии переработки нефти. Ингибиторы, которые добавляют в нефть, адсорбируются на поверхности металла полярной группой таким образом, что углеводородная цепь оказывается на внешней стороне образовавшейся пленки, вызывая гидрофобизацию поверхности. К ней присоединяется масло или другие углеводороды, благодаря чему на поверхности металла возникает двойная пленка, препятствующая протеканию коррозии. Хорошими защитными свойствами обладают соединения, в молекулу которых входят кислород и длинная углеводородная цепь с более чем десятью атомами углерода [24]. Широкое применение в нефтедобыче получила технология рассредоточенного ингибирования, суть которой заключается в приближении точек его подачи к наиболее коррозионно-опасным участкам. Кроме отечественного ингибитора Олазол-Т2П, применяют импортные продукты Корексит-6350 (Налко-Эксен), ИСА-148 (Серво).

Ингибитор коррозии – антивспениватель ИФХАНГАЗ-1 [24] получил широкое применение в газовой промышленности. В результате взаимодействия ингибитора с сероводородом на поверхности металла возникает прочное соединение, которое затрудняет протекание электрохимических реакций.

Ингибиторы коррозии серии СЕКАНГАЗ (Секангаз 9,9Б и 10) разработаны совместно компаниями «ВНИИГАЗ», «ИФХАН» и французской фирмой «СЕКА» [24]. Их основу составляют производные жирных аминов. Эти вещества представляют собой полярные молекулы, адсорбирующиеся на поверхности металла. Жирная липо-

фильная цепочка удерживает масляный слой, который препятствует контакту воды с металлом.

Совместно с немецкими фирмами «БАСФ» и «ХЕХСТ» созданы ингибиторы «Сепакор 5478» и «Додиген 4482-1». Ингибитор «Сепакор 5478» рекомендован для непрерывной закачки в пласт. Расход ингибитора составляет 14 л на 1 млн м³ газа. Ингибитор подается в скважину в виде 16%-ного раствора в метаноле. В результате испытаний показано, что общая скорость коррозии составила 0,005 мм/год, а степень защиты от охрупчивания достигает 98%. Аналогичные результаты получены и для ингибитора «Додиген 481». Его термостабильность равна 200 °С, и он рекомендован для технологий, предусматривающих как непрерывную, так и периодическую закачку в скважины и наземные трубопроводы [12, 24].

7.2. Электрохимическая защита

Электрохимическая защита является способом противокоррозионной защиты металлических материалов, основанным на снижении скорости их коррозии путем смещения потенциала до значений, соответствующих крайне низким скоростям растворения. Сущность метода состоит в уменьшении скорости электрохимической коррозии металла при поляризации электрода от источника постоянного тока или при контакте с добавочным электродом, являющимся анодом по отношению к корродирующей системе. Потенциал поверхности металла в этом случае сдвигается в сторону отрицательных значений за счет подвода электронов (рис. 7.6) [47]. В результате атомы железа не переходят в раствор в виде положительно заряженных ионов, а pH электролита, контактирующего непосредственно с металлом, смещается в щелочную область. Благодаря высокому pH на защищаемую поверхность осаждаются гидроксид магния, карбонаты кальция и магния, образуя пленку, подобную накипи. Эта пленка экранирует металлическую поверхность и затрудняет диффузию кислорода. Таким образом, к металлической поверхности извне должен подводить-

ся постоянный электрический ток. Этот ток может идти от гальванического элемента или выпрямителя, отрицательный полюс которых связан с защищаемым элементом, а положительный полюс – с анодом. Плотность защитного тока зависит от толщины осаждаемой пленки и может уменьшаться по мере ее роста.

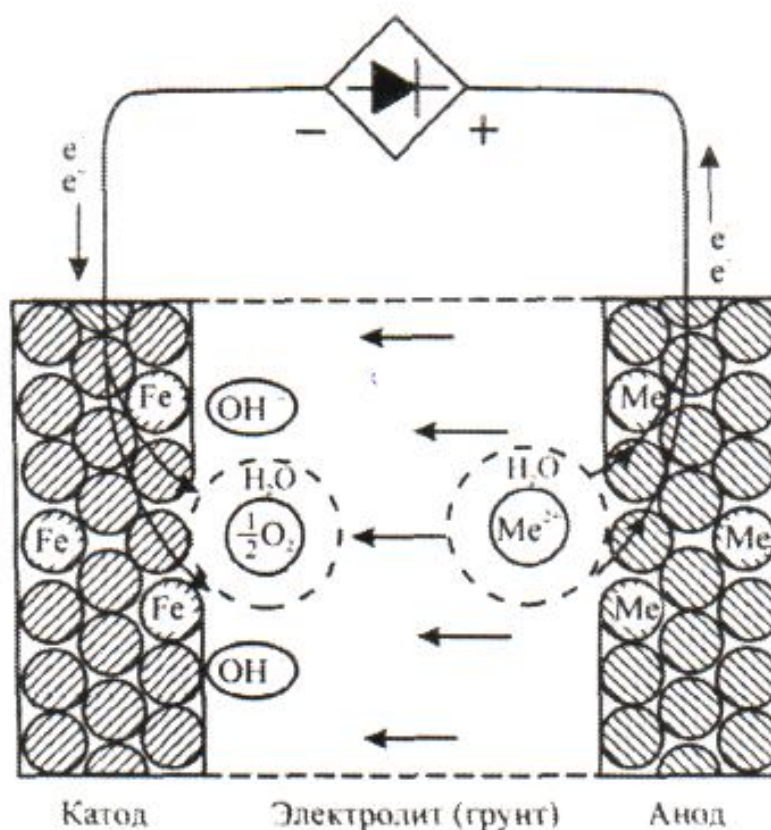


Рис. 7.6. Принцип действия катодной защиты

На рис. 7.7 приведена схема, поясняющая снижение скорости растворения металла при различных способах его электрохимической защиты [11, 13, 16, 24]. В зависимости от направления смещения потенциала металла электрохимическая защита подразделяется на катодную и анодную.

Электрохимическую защиту применяют в том случае, если потенциал свободной коррозии конструкционного материала располагается в области активного растворения E_1 или перепассивации E_2 , т. е. материал растворяется с высокой скоростью.

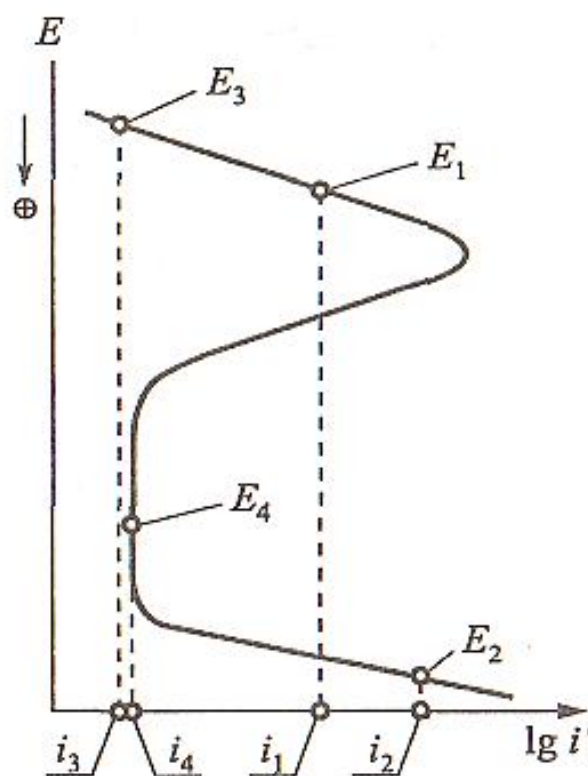


Рис. 7.7. Способы снижения скорости растворения металлов при электрохимической защите

При катодной защите снижение скорости растворения металла происходит вследствие смещения потенциала в область значений, более отрицательных по сравнению с потенциалом свободной коррозии. Например, если потенциал свободной коррозии E_1 металла располагается в области активного растворения (скорость растворения i_1), то сдвиг потенциала в отрицательную сторону до значения E_3 приводит к снижению скорости растворения до величины i_3 , оказывающейся ниже i_1 (см. рис. 7.7). Аналогичное снижение скорости растворения металла происходит и в случае, когда потенциал свободной коррозии E_2 металла располагается в области перепассивации. При смещении потенциала в отрицательную сторону до величины E_4 скорость растворения снижается до i_4 . Различие заключается в том, что в первом случае снижение скорости растворения металла достигнуто без изменения характера его растворения – металл остался в активном состоя-

нии. Во втором случае скорость растворения снизилась вследствие перехода металла из активного в пассивное состояние [11, 24].

При анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в область, более положительную по отношению к $E_{кор}$. При этом происходит переход металла из активного в пассивное состояние. Так, если потенциал свободной коррозии E_1 металла располагается в активной области и соответствующая ему скорость растворения равна i_1 , то при его смещении в положительную сторону до значения E_4 скорость растворения снижается до величины i_4 .

7.2.1. Катодная защита

Катодная защита является типичным методом электрохимической защиты металла от коррозии. Защитный эффект достигается при катодной поляризации защищаемого металла от внешнего источника постоянного тока до потенциала определенной величины. Для осуществления катодного сдвига потенциала в поляризующую цепь включается дополнительный электрод, служащий анодом. Катодная защита эффективна только в том случае, если коррозионная среда обладает достаточно высокой электропроводностью.

Катодную защиту с использованием поляризации от внешнего источника тока применяют для защиты оборудования из углеродистых, низко- и высоколегированных, высокохромистых сталей, олова, цинка, медных и медно-никелевых сплавов, алюминия и его сплавов, свинца, титана и его сплавов. Как правило, это подземные сооружения (трубопроводы и кабели различных назначений, фундаменты, буровое оборудование), оборудование, эксплуатируемое в контакте с морской водой (корпуса судов, металлические части береговых сооружений, морских буровых платформ), внутренние поверхности аппаратов и резервуаров химической и нефтегазовой промышленности. Часто катодную защиту применяют одновременно с нанесением за-

щитных покрытий. Уменьшение скорости саморастворения металла при его внешней поляризации называют защитным эффектом.

Основным критерием катодной защиты является защитный потенциал. Защитным называется потенциал, при котором скорость растворения металла принимает предельно низкое значение, допустимое для данных условий эксплуатации. Катодная защита характеризуется величиной защитного эффекта Z_k (%) и коэффициентом защитного действия K_z [11, 24]:

$$Z_k = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100; \quad (7.5)$$

$$K_z = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{i_k}, \quad (7.6)$$

где K_0 – скорость коррозии металла без защиты;

K_1 – скорость коррозии металла в условиях электрохимической защиты;

Δm_0 и Δm_1 – потери массы металла соответственно без катодной защиты и при ее применении;

i_k – плотность катодного тока.

При организации катодной защиты отрицательный полюс внешнего источника тока присоединяют к защищаемой металлической конструкции, а положительный полюс – к вспомогательному электроду, работающему как анод (рис. 7.8). В процессе защиты анод разрушается, и его необходимо периодически заменять [12, 22].

Источниками внешнего тока при катодной защите служат станции катодной защиты, обязательными элементами которых являются:

- преобразователь (выпрямитель), вырабатывающий ток;
- токоподвод к защищаемой конструкции;

- электрод сравнения;
- анодные заземлители;
- анодный кабель.

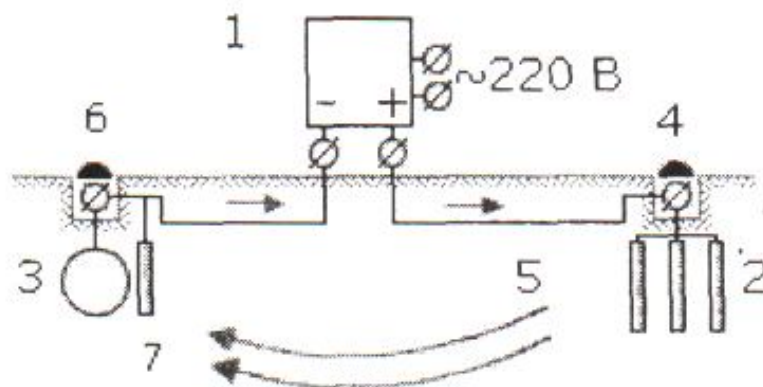


Рис. 7.8. Схема соединений катодной станции:

1 – преобразователь переменного тока в постоянный; 2 – анодный заземлитель; 3 – защищаемый трубопровод; 4 – контактное устройство на анодном заземлении; 5 – кабельная линия; 6 – контрольно-измерительный пункт; 7 – электрод сравнения

Станции катодной защиты бывают регулируемыми и нерегулируемыми [11, 14, 24]. Нерегулируемые станции катодной защиты применяются в том случае, когда изменения сопротивления в цепи тока практически отсутствуют. Указанные станции работают в режиме поддержания постоянного потенциала или тока и применяются для защиты резервуаров, хранилищ, высоковольтных кабелей в стальной броне, трубопроводов и др.

Регулируемые станции катодной защиты используются при наличии в системе блуждающих токов (близость электрифицированного транспорта), периодических изменений сопротивления растеканию тока (сезонные колебания температуры и влажности грунтов), технологических колебаний (изменение уровня раствора и скорости течения жидкости). Регулируемым параметром может служить ток или потенциал. Частота расположения станций катодной защиты по длине защищаемого объекта определяется электропроводностью экс-

плутационной среды. Чем она выше, тем на большем расстоянии друг от друга будут располагаться катодные станции.

В табл. 7.1 приведены технические характеристики некоторых катодных станций.

Таблица 7.1

Технические характеристики катодных станций

| № п/п | Тип станции | Мощность, кВт | Напряжение, В | Сила тока, А |
|----------|-----------------|---------------|---------------|--------------|
| 1 | КСГ (КСК) -500 | 0,5 | 10-50 | 10 |
| 2 | КСГ (КСК) -1200 | 1,2 | 10-60 | 20 |
| 3 | КСС-150 | 0,15 | 24/12 | 6/12 |
| 4 | ТСКЗ-3 | 3,0 | 60/30 | 25/50 |
| 5 | ТСКЗ-6 | 6,0 | 120/60 | 50/100 |

Анодные заземлители, соединяющие положительный полюс катодной станции с землей, изготавливаются из различных материалов – стали, графита, ферросилицида, титана, платинированного титана и др. Схема расположения анодных заземлителей определяется конфигурацией защищаемой конструкции. В табл. 7.2 приведены основные свойства анодных заземлителей.

Анодные заземлители могут располагаться либо горизонтально (рис. 7.9), либо вертикально (рис. 7.10) [11, 13].

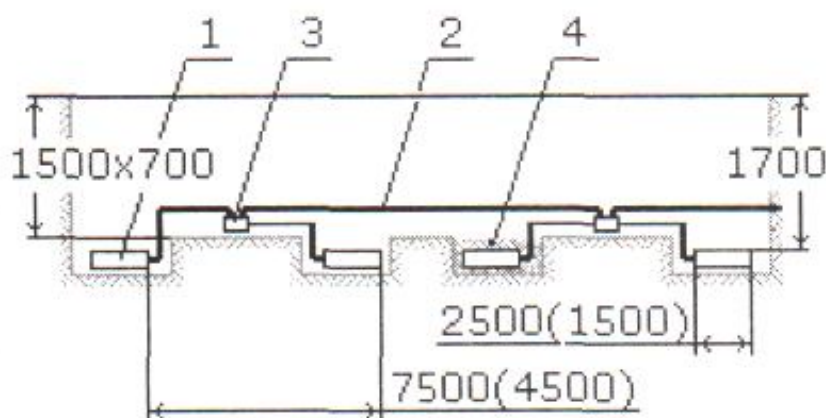


Рис. 7.9. Горизонтальный анодный заземлитель:
1 – электрод; 2 – кабель; 3 – разветвительная коробка;
4 – коксовая засыпка в прямке

Основные свойства анодов

| Характеристики анодов | Материал анода | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|---------------|-------|---|------|-------|--|------|------|
| | Сталь | | Чугун | Ферросилиций | | | Графит | | |
| | Длина анода, м | | | | | | | | |
| | 1,0 консоль | 1,0 рельса | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 1,0 | 1,2 | 1,5 |
| Диаметр, м | 0,3 | 0,14 | 0,28 | 0,04 | 0,06 | 0,075 | 0,06 | 0,06 | 0,08 |
| Высота, м | 0,13 | 0,13 | | | | | | | |
| Масса, кг | 56 | 43 | 35 | 3 | 28 | 43 | 5 | 6 | 8 |
| Плотность, т/м ³ | 7,8 | 7,8 | 7,6 | 7 | 7 | 7 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Износ без коксовой подушки, кг/(А·г) | 10 | 10 | 10 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 1 | 1 | 1 |
| Износ с коксовой подушкой, кг/(А·г) | 5 | 5 | 8 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Возможность разрушения | Н | Н | М | М | М | М | Б | Б | Б |
| Сфера использования | Только с коксовой подушкой с низкой электропроводностью ($\rho > 100$ ом·м) | | | Там, где требуется длительная стойкость даже без коксовой подушки | | | В коррозионно-активных грунтах даже без коксовой подушки | | |

Обозначения: Н – нет; М – малая; Б – большая.

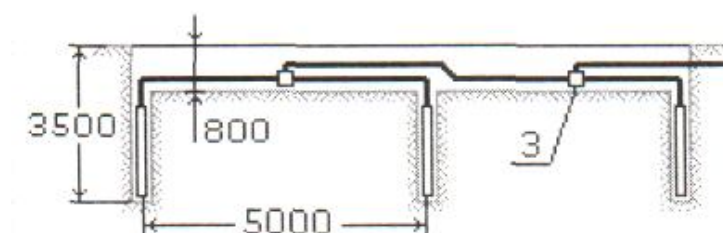


Рис. 7.10. Вертикальный анодный заземлитель

Мощность станции катодной защиты определяется максимальным сопротивлением растеканию тока с анодных заземлителей. С целью снижения указанного сопротивления анодные заземлители располагают либо на участках грунта, обладающих минимальным сопротивлением, либо в специальных коксовых засыпках.

Засыпка представляет собой толстый слой кокса (рис. 7.11), в который добавляют гипс и поваренную соль в соотношении 4:1. Такая засыпка имеет высокую электропроводность. Имеются анодные заземлители в коксопечевой оболочке марки АЗ-1 (рис. 7.12), предназначенные для использования в качестве малорастворимых анодов глубинного и поверхностного заложения в системах электрохимической защиты магистральных трубопроводов и других подземных металлических сооружений от коррозии.

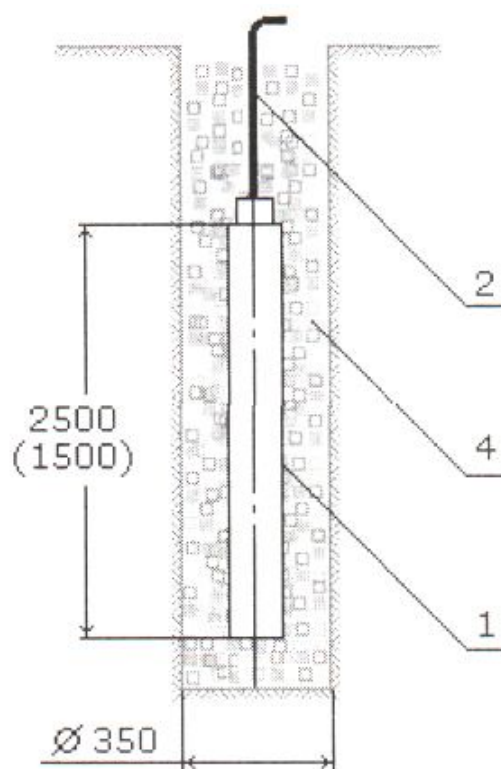


Рис. 7.11. Вертикальный анодный заземлитель

Для защиты объектов, находящихся под водой, аноды устанавливают на дне рек и морей. При защите заводской аппаратуры аноды погружают в технологические среды.

Катодную защиту внешним током применяют как дополнительное средство к изоляционному покрытию. При этом изоляционное покрытие может иметь повреждения. Защитный ток протекает в основном по обнаженным участкам металла, которые и нуждаются в защите.

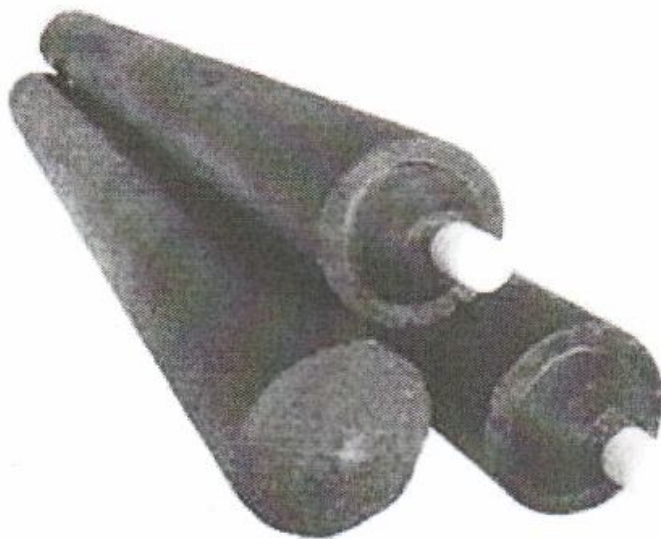


Рис. 7.12. Анодные заземлители марки АЗ-3

Использование катодной защиты сопряжено с опасностью так называемой перезащиты. В этом случае вследствие слишком сильного смещения потенциала защищаемой конструкции в отрицательную сторону может резко возрасти скорость выделения водорода. Результатом этого является водородное охрупчивание или коррозионное растрескивание материалов и разрушение защитных покрытий.

Физический смысл катодной защиты рассмотрим на поляризационной диаграмме (рис. 7.13). Допустим, металл корродирует со скоростью i_a при стационарном потенциале $E_{кор}$ [11, 22].

По мере роста катодной поляризации металла стационарный потенциал может смещаться вверх, что означает падение тока поляризации i_a через значение i'_a вплоть до нуля. При достижении потенциала E_{A1} коррозия металла прекратится. Теоретически необходимая защитная плотность тока составит величину i'_a , она в любом случае выше плотности тока коррозии. Сопряженный анодный процесс в цепи электролиза протекает на вспомогательном аноде.

Важными достоинствами катодной защиты являются высокая надежность, долговечность, высокий уровень рентабельности. Недостаток — относительная сложность аппаратного оформления в случаях,

когда режим работы поддерживается автоматически, а также потребность в автономном или ином источнике постоянного тока.

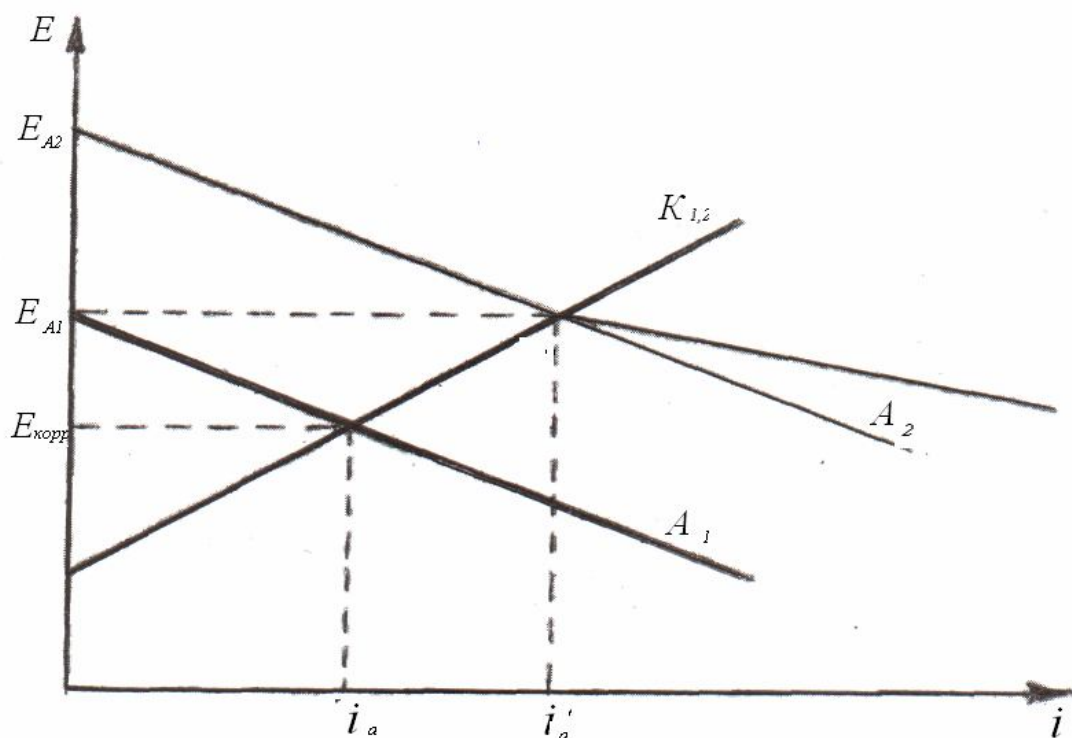


Рис. 7.13. Схема катодной защиты

7.2.2. Протекторная защита

Протекторная защита по принципу действия является вариантом катодной защиты. Отличие, по существу, заключается в ином источнике катодной поляризации защищаемого металла. Протектор, соединенный коротко с защищаемой конструкцией, создает короткозамкнутый гальванический элемент, который и является источником постоянного тока. Защищаемый металл становится катодом, а металл протектора – анодом (рис. 7.14) [11, 24, 37].

Протекторы чаще всего изготовлены из сплавов цинка, магния, алюминия – металлов достаточно недорогих и обладающих по сравнению с остальными металлами более электроотрицательным равновесным потенциалом.

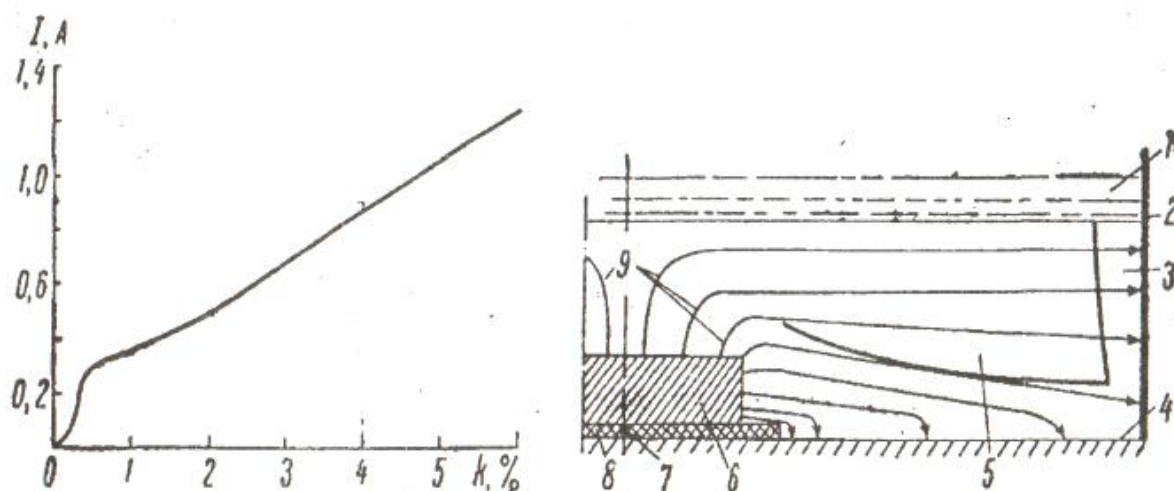


Рис. 7.14. Схема действия протекторной защиты:
 1 – нефть; 2 – нижние пояса резервуара; 3 – подтоварная вода;
 4 – днище резервуара; 5 – кривая распределения разности потенциалов;
 6 – протектор; 7 – соединение протектора с днищем;
 8 – изолирующий слой; 9 – силовые линии тока протектора

Протекторная защита наиболее широко применяется для защиты днищ и нижних поясов резервуаров, например с помощью протекторов марки ПМР (ТУ 48-10-36-79), общий вид которых представлен на рис. 7.15, а на рис. 7.16 – вид в разрезе с размерами [32, 37].

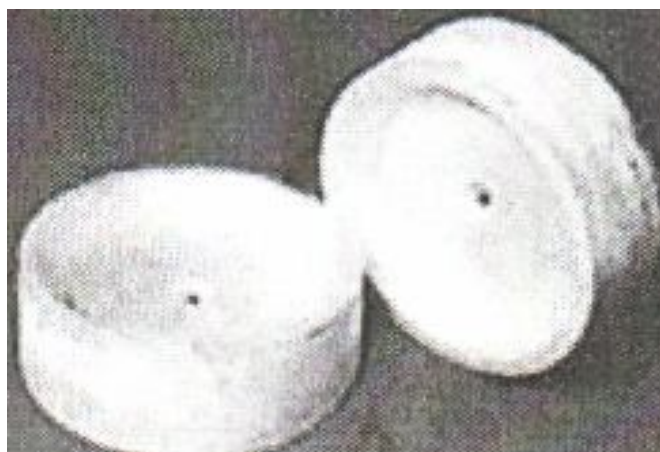


Рис. 7.15. Общий вид протектора типа ПМР

Форма протектора в виде конического стакана позволяет грамотно распределять радиус действия и повышает срок его службы (рис. 7.17) [11, 37].

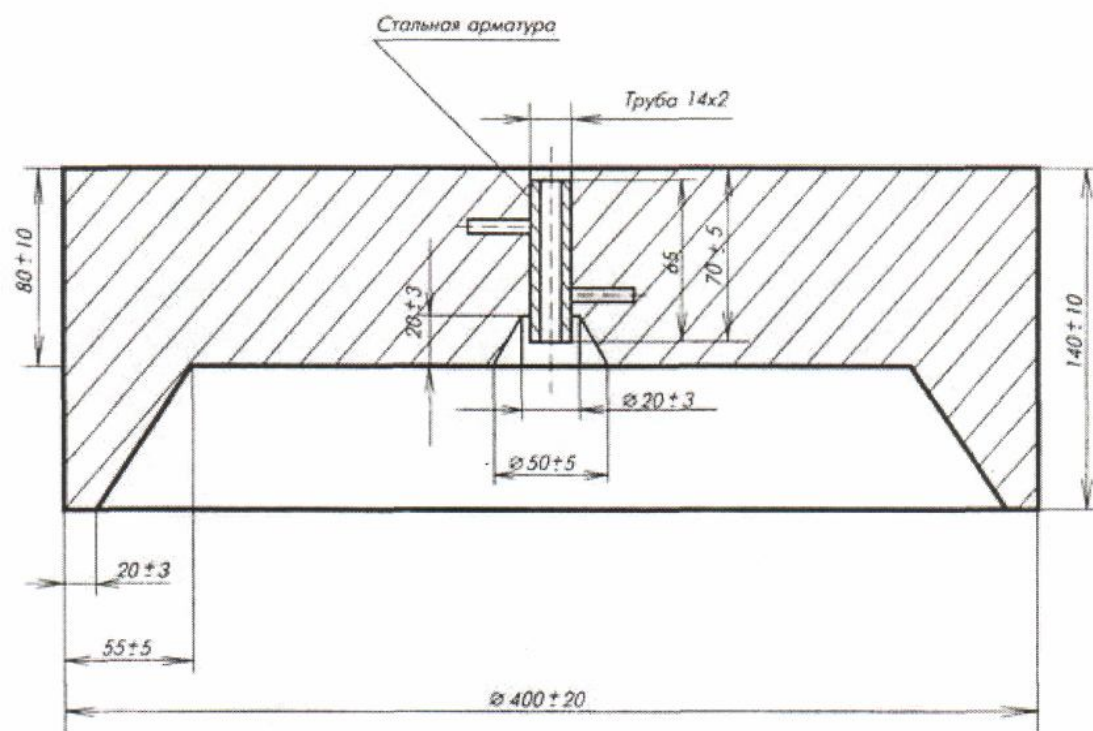


Рис. 7.16. Протектор марки ПМР

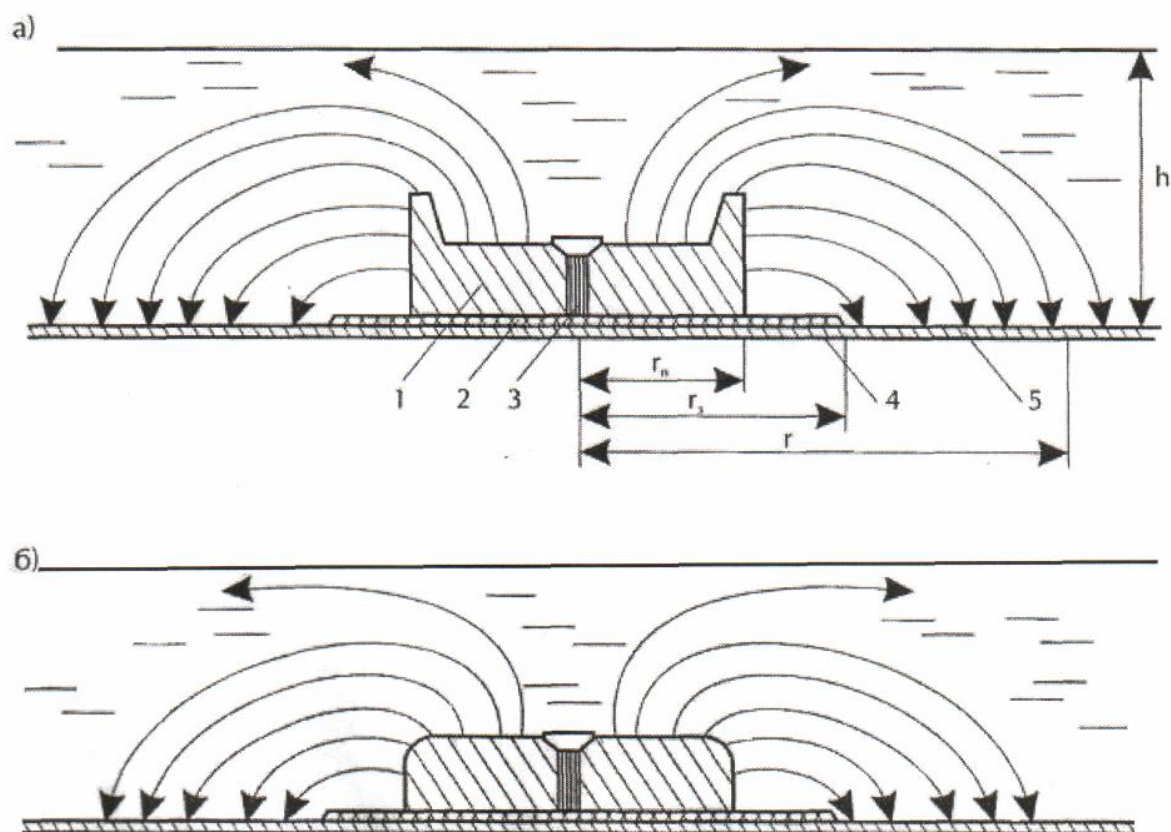


Рис. 7.17. Принцип действия протектора марки ПМР:
а – в начальный период; б – после эксплуатации

Протектор 1 крепится к днищу резервуара 5 через изолирующий слой 4 при помощи металлического контактного стержня 2, помещенного во втулку 3 при помощи электродуговой сварки. В начальный период эксплуатации (рис. 7.17, а) протектор имеет форму стакана, после нескольких лет эксплуатации изнашиваются верхние края протектора (рис. 7.17, б).

Для защиты устройств химических установок, эксплуатируемых под землей, городских сетей водоснабжения, газопроводов, нефтепроводов и кабелей предлагаются протекторы типа ПМ-5У, ПМ-10У и ПМ-20У [11, 32], общий вид которых представлен на рис. 7.18, а на рис. 7.19 показано его устройство.

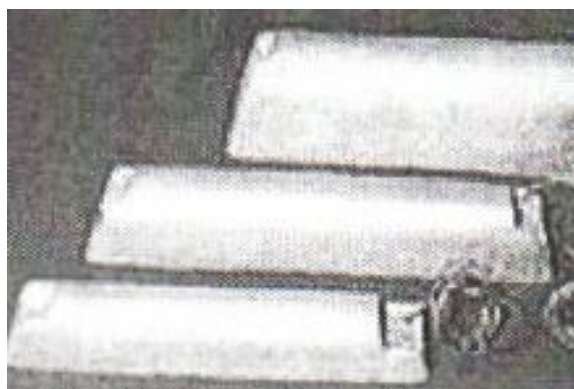


Рис. 7.18. Общий вид протектора типа ПМ

Для защиты от коррозии небольших объектов можно использовать малогабаритный протектор марки ПМ-1 и ПМ-2 (рис. 7.20).

Коэффициент полезного использования протектора η , который характеризует степень использования материала протектора, определяется выражением [11, 24, 32, 37]:

$$\eta = \frac{\Delta G_r}{\Delta G_\phi} \cdot 100, \quad (7.7)$$

где ΔG_r – теоретический расход материала протектора, рассчитанный по закону Фарадея;

ΔG_ϕ – фактический расход материала.

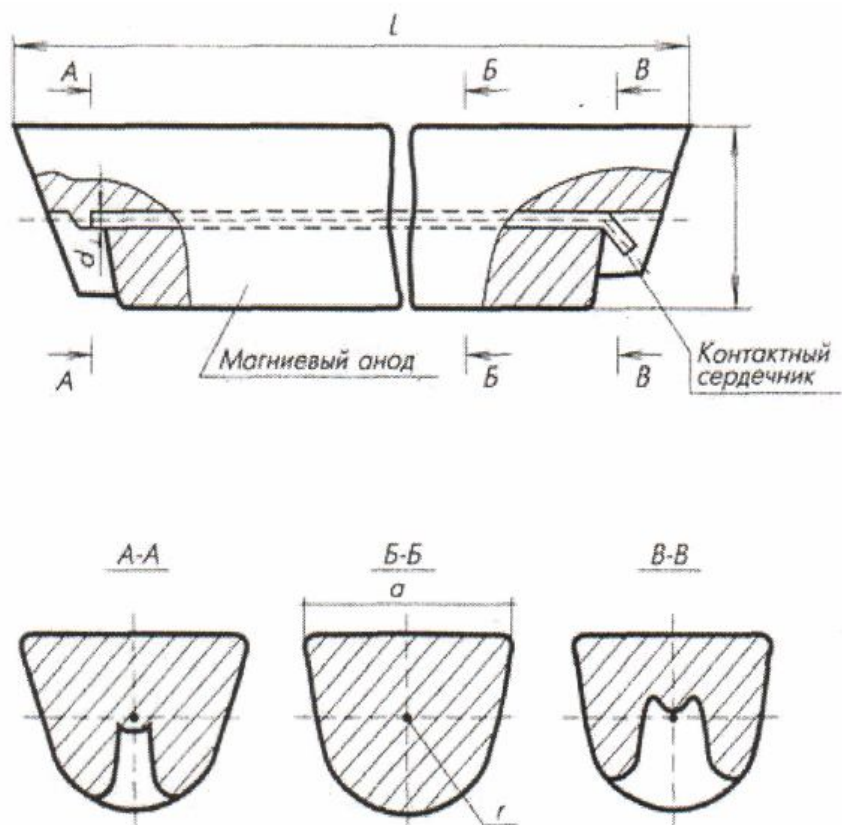


Рис. 7.19. Протектор марки ПМ



Рис. 7.20. Общий вид протектора типа ПМ-1

Преимущества протекторной защиты заключаются в простоте, эффективности, высоком уровне рентабельности. Недостатки – в нестабильности защитного тока в процессе эксплуатации (за счет частичной пассивации протектора), малом сроке службы протектора.

7.2.3. Использование вторичных алюминиевых сплавов в качестве протекторов

Преимуществами протекторной защиты являются простота монтажа и отсутствие внешнего источника тока. Однако основным недостатком протекторной защиты является безвозвратная потеря материала протектора [41], что адекватно экономическим потерям, которые следует минимизировать.

Чистые металлы и их сплавы отличаются высокой стоимостью, но имеется много отработанных изделий, из которых можно получить вторичные алюминиевые сплавы с примесями. Значительный практический интерес представляет их использование для изготовления протекторов, что позволит снизить себестоимость протекторов и рационально использовать материалы.

Проведены исследования свойств вторичных алюминиевых сплавов с целью определения их электрохимических и коррозионных характеристик, возможности их использования для изготовления протекторов путем простого переплава или с введением модификаторов и области их применения.

В качестве образцов проводились испытания вторичных алюминиевых сплавов, приближенных по своим химическим составам к маркам АМг, АВ, АК-8 и сплавов на основе Al–Cu–Si.

Химический состав исследуемых образцов представлен в табл. 7.3.

Пластовые воды по своему химическому составу разнообразны и могут иметь различное содержание отдельных компонентов [43]. На основании анализа подтоварных вод Самарской и Оренбургской областей был выбран модельный раствор, состав которого отвечает тео-

ретиическим рекомендациям и наиболее близок к химическому составу подтоварных вод. Состав модельного раствора: 98,6% – $NaCl$; 0,28% – ион Ca^{2+} ; 0,012% – ион Mg^{2+} ; 0,524% – ион SO_4^{2-} .

Таблица 7.3

Химический состав вторичных алюминиевых сплавов

| № образца | Содержание основных элементов, % (основ. Al) | | | | | | | | Примечание |
|-----------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| | <i>Cu</i> | <i>Si</i> | <i>Mg</i> | <i>Mn</i> | <i>Ti</i> | <i>Fe</i> | <i>Zn</i> | <i>Be</i> | |
| 2 | 0,8 | 0,6 | 1,52 | 0,26 | 0,02 | 0,4 | - | - | Марка АВ |
| 3 | 0,75 | 0,62 | 0,32 | 0,15 | 0,02 | 0,41 | - | - | |
| 5 | 2,3 | 0,71 | 0,75 | 0,33 | 0,03 | 0,69 | - | - | Марка АК-8 |
| 1 | 0,84 | 0,63 | 1,9 | 0,74 | - | 0,5 | 0,2 | - | Марка Al–Cu–Si |
| 8 | 1,05 | 2,5 | 0,1 | 0,15 | 0,02 | 0,58 | - | - | |
| 11 | 1,18 | 2,54 | 0,12 | 0,1 | 0,02 | 0,52 | - | - | |
| 05 | - | - | 4 | 0,09 | - | 0,45 | - | 0,0002 | Марка АМг |
| 06 | - | - | 4,15 | 0,09 | - | 0,47 | - | 0,0002 | |
| 07 | - | - | 3,8 | 0,09 | - | 0,49 | - | 0,0002 | |
| 08 | - | - | 3,9 | 0,09 | - | 0,6 | - | 0,0002 | |
| 09 | - | - | 3,95 | 0,09 | - | 0,42 | - | 0,0002 | |
| 12 | - | - | 3,9 | 0,19 | - | 0,45 | - | 0,0002 | |

Исследуемые образцы выдерживались в модельном растворе с минерализацией от 20 до 200 г/л, периодически производилось их взвешивание, по этим данным определены весовые показатели скорости саморастворения, т. е., фактически, скорости их коррозии. Зависимости весовых показателей скорости саморастворения от минерализации воды представлены на рис. 7.21 и 7.22.

Одними из критериев, определяющих практическую пригодность протекторных сплавов, являются достаточно отрицательный потенциал и незначительное саморастворение [41]. Известно, что содержание таких элементов, как *Mg*, *Mn*, *Cu*, *Fe*, может оказывать различное влияние как на скорость саморастворения [39,40], так и на величину потенциала.



Рис. 7.21*. Зависимость весового коэффициента скорости саморастворения образцов от минерализации раствора:
 1 – образцы, приближенные к марке АВ; 2 – образец, приближенный к марке АК–8; 3 – образцы на основе сплава Al–Cu–Si
 * – Результаты получены при участии Бестужевского М.В.

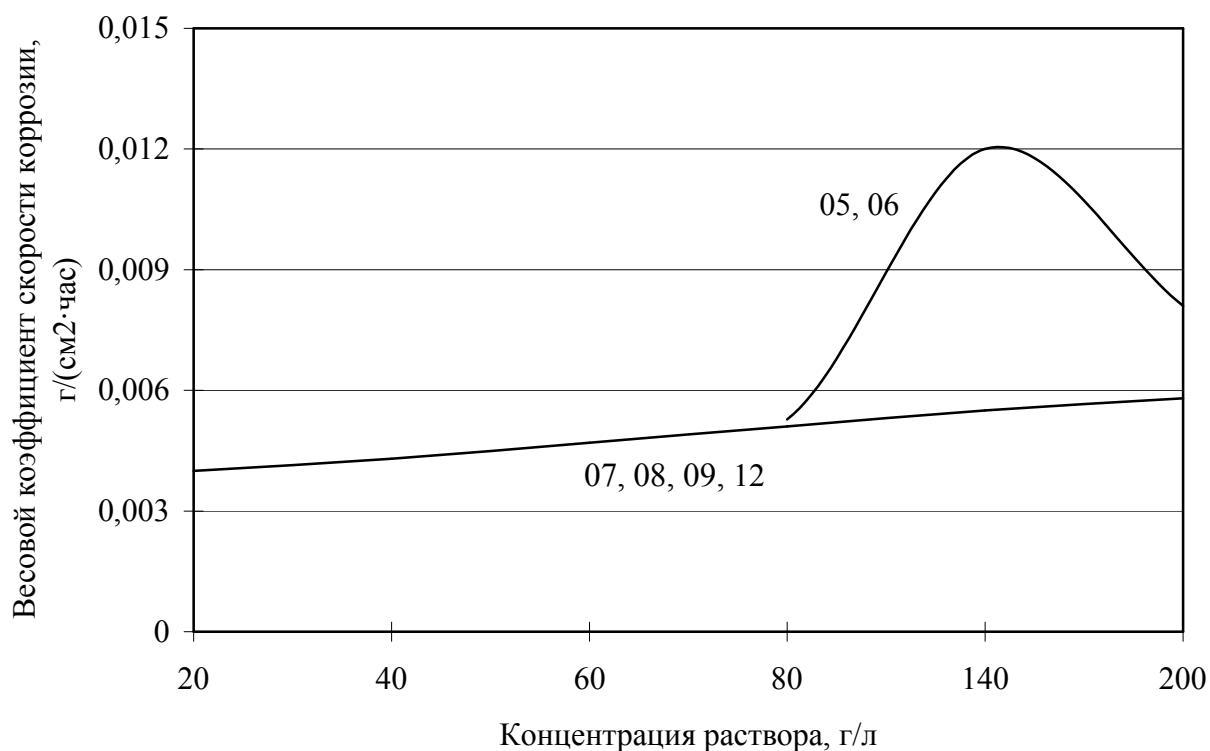


Рис. 7.22*. Зависимость весового коэффициента скорости саморастворения образцов, приближенных к марке АМг, от минерализации раствора

Результаты экспериментов демонстрируют определенные различия в скорости саморастворения. Из изучаемых групп образцов низкую скорость саморастворения показали образцы, химический состав которых приближен к маркам АВ и АМг. Такое поведение образцов можно объяснить отсутствием или низким содержанием в их составе вредных примесей меди и железа, а также наличием в сплавах АМг высокого содержания магния.

Так как исследуемые материалы предполагается использовать в качестве протекторных, то наряду с весовым показателем скорости саморастворения необходимо также знать величины стационарных потенциалов, зависимости которых от минерализации воды представлены на рис. 7.23 и 7.24.

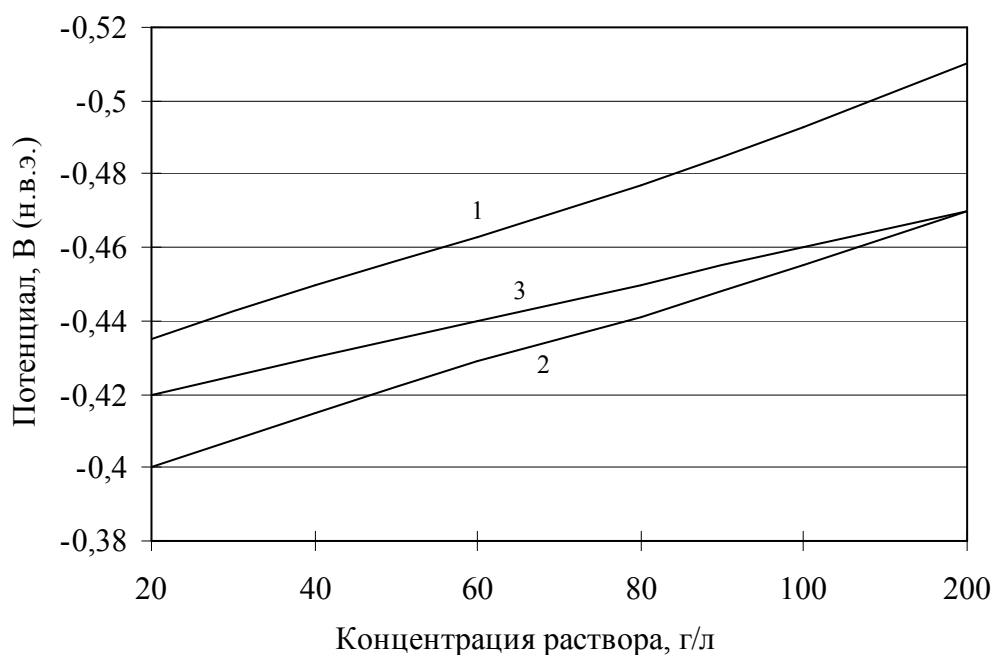


Рис. 7.23*. Зависимость потенциалов образцов от минерализации раствора:

1 – образцы, приближенные к марке АВ; 2 – образец, приближенный к марке АК-8; 3 – образцы на основе сплава Al-Cu-Si

Наиболее отрицательным потенциалом обладают образцы, химический состав которых приближен к марке АМг. Из общего числа образцов данной марки лишь образец за номером 12 отличается менее отрицательным потенциалом, что, по-видимому, связано с содержанием в его составе марганца более 0,09%.

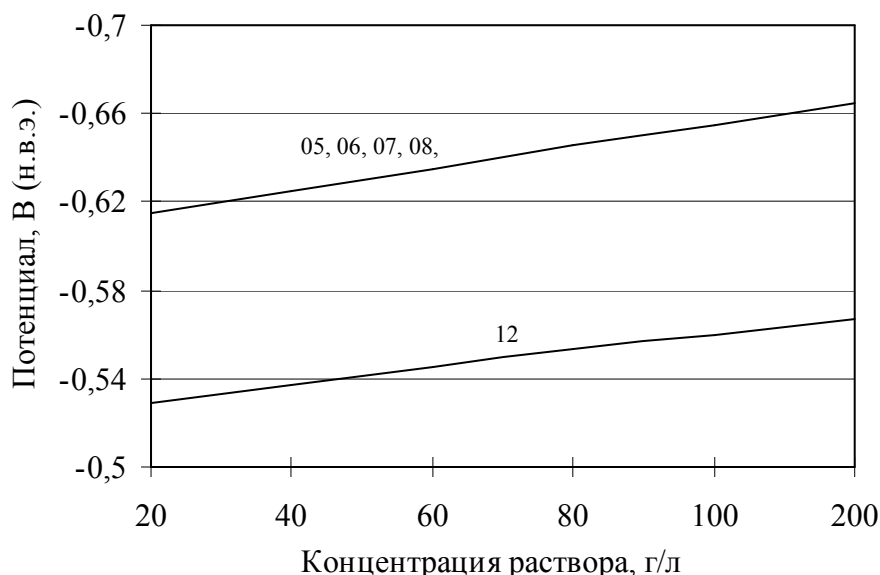


Рис. 7.24*. Зависимость потенциалов образцов, приближенных к марке АМг, от минерализации раствора

* – Результаты получены при участии Бестужевского М.В.

Анализ полученных данных показывает, что образцы, приближенные к маркам АВ, АК-8 и сплавов на основе Al–Cu–Si, потенциалы которых находятся в интервалах значений от $-0,38$ до $-0,52$ В, не смогут обеспечить достаточной защиты конструкционных материалов, так как стандартный потенциал стали равен $-0,44$ В [41].

В качестве протекторных сплавов можно рекомендовать материалы, химический состав которых приближен к марке АМг. Но даже образцы данной марки ведут себя по-разному. Так, в ходе экспериментов образцы с номерами 05, 06, 09, сходные по химическому составу и практически не отличающиеся по содержанию элементов, показали разные скорости саморастворения в интервале концентраций модельного раствора $80 \div 200$ г/л.

Скорость саморастворения образцов с номерами 05, 06 составила $0,0036 \div 0,012$ г/(см²·час) в отличие от образца с номером 09 – $0,002 \div 0,0064$ г/(см²·час), см. рис. 7.22.

В качестве предположения может быть использована гипотеза о влиянии структуры изучаемых сплавов на процесс коррозии, поскольку в некоторые образцы вводились модификаторы, обеспечи-

вающие однородность структуры. Микрошлифы образцов с номерами 05, 06, 09, представленные на рис. 7.25, позволяют выявить отличия в содержании включений по границам зерен.

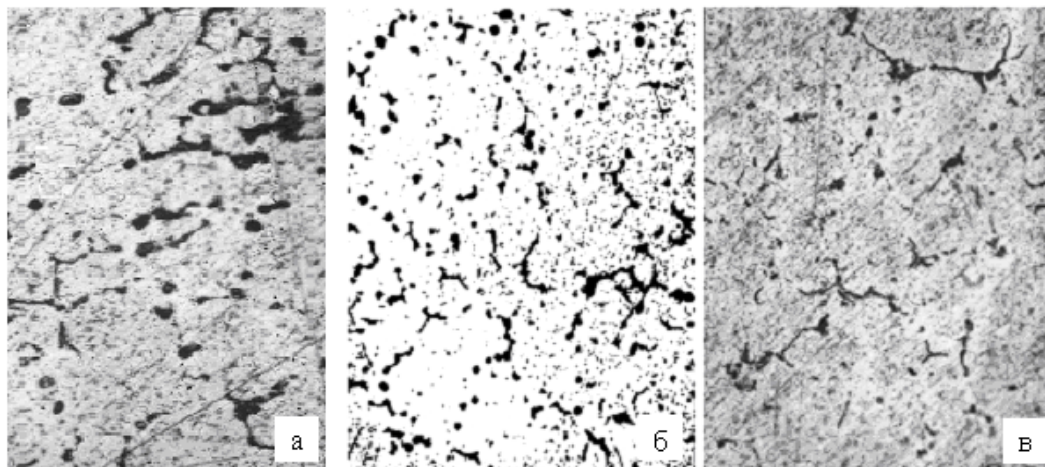


Рис. 7.25. Микроструктура образцов (х500):
а – образец №05, *б* – образец №06, *в* – образец №09

Дальнейшее изучение поведения вторичных алюминиевых сплавов в растворах с различной минерализацией, проведение сравнения характеристик технологии литья, размеров зерен, структурных составляющих, окаймляющих границы зерен, и электрохимических характеристик образцов позволит выявить влияние химических и структурных составляющих вторичных алюминиевых сплавов на эффективность их работы в качестве протекторов.

7.2.4. Анодная защита

Анодная защита заключается в создании на поверхности защищаемого металла анодной пассивирующей пленки под действием анодной поляризации от внешнего источника постоянного тока. Анодную защиту применяют при эксплуатации оборудования, изготовленного из легко пассивирующихся материалов (углеродистых, низколегированных, нержавеющей сталей, титана, высоколегированных сплавов на основе железа) в средах с хорошей электропроводно-

стью. Анодная защита перспективна в случае изготовления оборудования из разнородных пассивирующихся материалов, например, нержавеющей сталей различного состава, сварных соединений. В табл. 7.4 представлены системы, в которых можно использовать анодную защиту.

Таблица 7.4

Некоторые среды и металлы, для которых возможно применение анодной защиты

| Материал | Агрессивная среда |
|--|---|
| Углеродистые стали | Серная кислота. Олеум. Очищенная серная кислота, содержащая органические вещества. Целлюлозные щелочные среды. Водные растворы аммиака. Аммиачные удобрения. Фосфорная кислота. Фосфорная и серная кислоты. Щавелевая кислота. Растворы алюминатов. 5% $NaOH$ и 15% Na_2CO_3 |
| Хромоникелевые и хромоникельмолибденовые стали | Серная кислота. Сульфат гидроксиламония Азотная кислота. Фосфорная кислота. Удобрения с хлоридом калия. Изобутилсерная кислота. Сульфатные растворы. Щелочи. Щелочь и кислота в процессе нейтрализации. Серная и азотная кислоты. Соляная кислота. Муравьиная кислота. Щавелевая кислота. Сульфаминовая кислота. Фосфорная кислота. |

При анодной защите потенциал активно растворяющегося металла смещают в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния (см. рис. 7.7) [10, 24]. В результате не только

происходит существенное (в тысячи раз) снижение скорости коррозии металла, но и предотвращается попадание продуктов его растворения в производимый материал.

Смещение потенциала в положительную сторону можно осуществлять:

- от внешнего источника тока;
- введением окислителей в раствор или введением в сплав элементов, способствующих повышению эффективности протекающего на поверхности металла катодного процесса.

Анодная защита пассивирующими ингибиторами-окислителями основана на том, что в процессе их восстановления возникает ток, достаточный для перевода металла в пассивное состояние. В качестве ингибиторов могут быть использованы соли Fe^{3+} , нитраты, бихроматы и др. Применение ингибиторов позволяет защищать металл в труднодоступных местах – щелях, зазорах. Недостатком этого способа защиты является загрязнение технологической среды [24].

При анодной защите методом катодного легирования в сплав вводят добавки, на которых катодные реакции восстановления депонизаторов осуществляются с меньшим перенапряжением, чем на основном металле [10, 24]. Например, в сплавах титана с небольшим количеством палладия происходит селективное растворение титана, а поверхность непрерывно обогащается палладием. Палладий выступает как протектор и пассивирует сплав. Аналогичный эффект наблюдается и для хромистых сталей при введении в сплав благородных металлов.

При анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в область, более положительную относительно потенциала коррозии (см. рис. 7.7). При этом происходит переход металла из активного в пассивное состояние. Так, если потенциал свободной коррозии E_1 металла располагается в активной области и соответствующая ему скорость растворения равна i_1 , то при его смещении в поло-

жительную сторону до значения E_4 скорость растворения снижается до величины i_4 [1, 24].

Установка для анодной защиты состоит из объекта защиты, катода, электрода сравнения и источника электрического тока (рис. 7.26) [10].

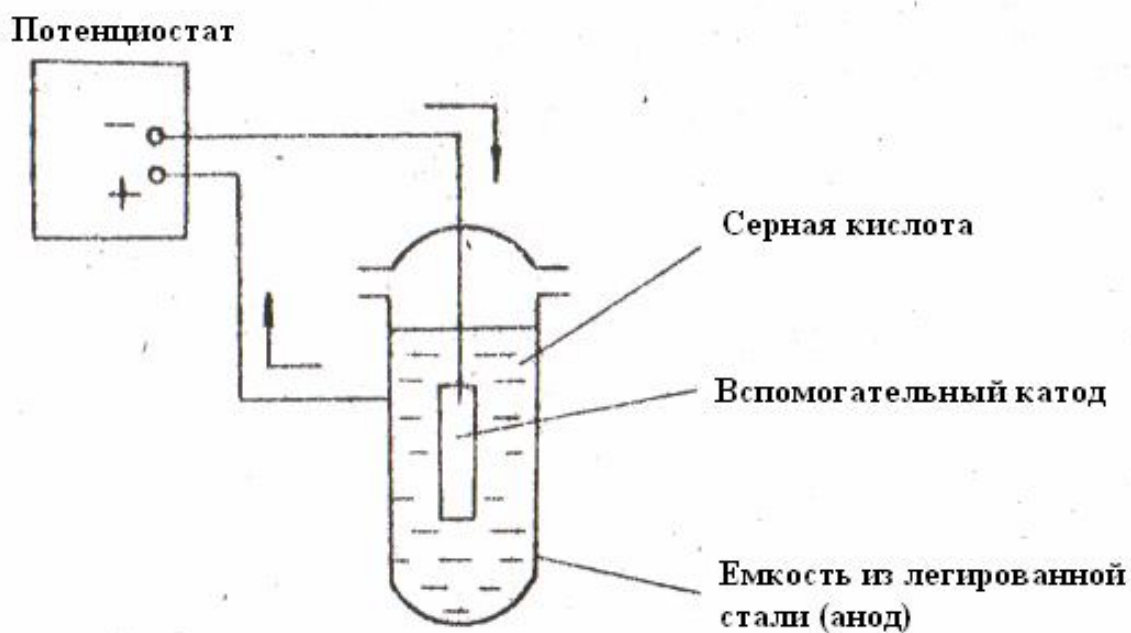


Рис. 7.26. Схема анодной защиты

Основным условием возможности применения анодной защиты является наличие протяженной области устойчивой пассивности металла при плотности тока растворения металла не более $(1,5-6,0) \cdot 10^{-1} \text{ А/м}^2$.

Основным критерием, характеризующим состояние поверхности металла, является электродный потенциал. Обычно возможность применения анодной защиты для конкретного металла или сплава определяют методом снятия анодных поляризационных кривых. При этом получают следующие данные [24]:

- потенциал коррозии металла в исследуемом растворе;
- протяженность области устойчивой пассивности;
- плотность тока в области устойчивой пассивности.

Эффективность защиты определяют как отношение скорости коррозии без защиты к скорости коррозии под защитой.

Существенным ограничением применения анодной защиты является вероятность возникновения локальных видов коррозии в области пассивного состояния металла [10, 16, 24]. Для предотвращения этого явления рекомендуют использовать такое значение защитного потенциала, при котором локальные виды коррозии не возникают, или вводить в раствор ингибирующие добавки. Например, анодная защита стали 12Х18Н10Т в растворах хлоридов в присутствии ионов NO_3^- предотвращает образование питтингов и снижает скорость растворения стали в 2000 раз. В ряде случаев вследствие повышенной опасности возникновения локальных коррозионных процессов применение анодной защиты неэффективно. Резкий рост критического тока пассивации металлов с увеличением температуры агрессивных сред ограничивает применение анодной защиты в условиях повышенных температур.

При стационарном режиме работы установки величина тока поляризации, требуемого для поддержания устойчивого пассивного состояния, постоянно меняется вследствие изменения эксплуатационных параметров коррозионной среды (температуры, химического состава, условий перемешивания, скорости движения раствора и др.). Поддерживать потенциал металлоконструкции в заданных границах можно путем постоянной или периодической поляризации. В случае периодической поляризации включение и выключение тока производят либо при достижении определенного значения потенциала, либо при его отклонении на определенную величину. В обоих случаях параметры анодной защиты определяют опытным способом в лабораторных условиях.

В качестве катодов используют малорастворимые материалы, например Pt, Ta, Pb, Ni [10, 24], платинированную латунь, высоколегированные нержавеющие стали и др. Схема расположения катодов проектируется индивидуально для каждого конкретного случая защиты.

Для успешного применения анодной защиты объект должен отвечать следующим требованиям [24]:

- 1) материал аппарата должен пассивироваться в технологической среде;
- 2) конструкция аппарата не должна иметь заклепок, количество щелей и воздушных карманов должно быть минимальным, сварка – качественной;
- 3) катод и электрод сравнения в защищаемом устройстве должны постоянно находиться в растворе.

Важной особенностью анодной защиты является малая защитная плотность тока, которая не может быть выше плотности тока коррозии.

7.2.5. Электродренажная защита

Третьей разновидностью ЭХЗ является электродренажная защита, использующая в качестве катодного (натекающего) тока блуждающий ток рельсового электротранспорта, который, как правило, питается от сети постоянного тока. Блуждающий ток есть часть тягового тока электропоезда или трамвая.

Дренажные установки являются наиболее эффективным методом отвода блуждающих токов из анодной зоны подземного сооружения в рельсовую сеть или на отрицательную шину тяговой подстанции (рис. 7.27). Прямой дренаж имеет двустороннюю проводимость (рис. 7.27, а), поэтому он присоединяется только к отсасывающему пункту или к отрицательной шине тяговой подстанции. Поляризованный дренаж (рис. 7.27, б) обладает проводимостью в одном направлении и применяется в том случае, когда потенциал защищаемого сооружения по отношению к рельсам и земле положительный или знакопеременный. Усиленный дренаж (рис. 7.27, в) представляет собой катодную установку, в которой отрицательный полюс присоединен к защищаемому подземному сооружению [37].

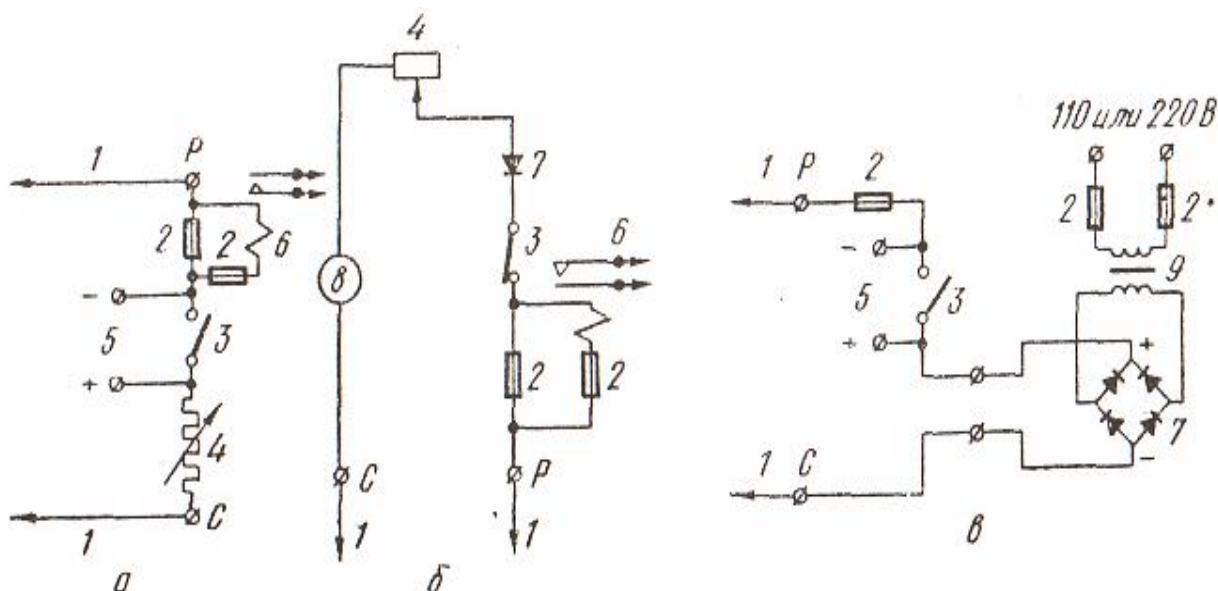


Рис. 7.27. Схемы дренажей:

а – прямого, *б* – поляризованного; *в* – усиленного;

1 – дренажный кабель; *2* – плавкий предохранитель; *3* – рубильник;

4 – реостат; *5* – зажимы для переносного амперметра; *6* – реле сигнализации; *7* – выпрямитель; *8* – амперметр; *9* – трансформатор;

P – рельс; *C* – сооружение

Токоотводы и секционирование при их комбинированном применении также являются эффективными методами защиты подземных сооружений от блуждающих токов.

При наличии устойчивых анодных зон на трубопроводе разрушение может быть перенесено на специальное заземление (токоотвод) с низким сопротивлением растеканию тока. Поступающий в трубопровод ток выходит в грунт через заземление, которое при этом разрушается.

Секционирование трубопроводов осуществляется с помощью изолирующих вставок (рис. 7.28), монтируемых на базе стандартного фланцевого соединения с использованием резиновой прокладки и текстолитовых втулок и шайб. Секционирование приводит к образованию распределенных катодных и анодных зон, число которых пропорционально количеству изолирующих фланцев [13, 16].

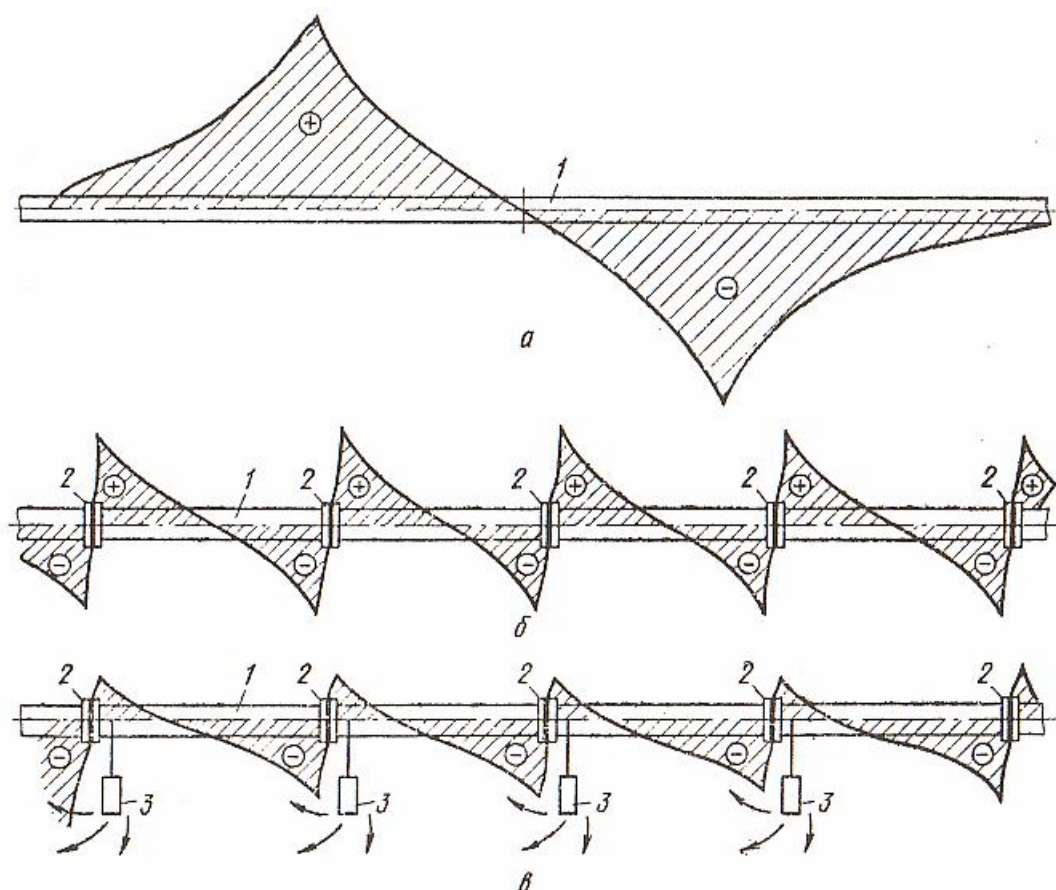


Рис. 7.28. Схема действия изолирующих вставок и токоотводов:

- a* – до установки изолирующих вставок;
б – после установки изолирующих фланцев;
в – то же после установки токоотводов;
1 – трубопровод; *2* – изолирующая вставка;
3 – токоотвод; + – анодная зона; – – катодная зона

В случае секционирования токоотводы устанавливаются вблизи изолирующей вставки для устранения вредного влияния обтекающего фланец блуждающего тока, уменьшенного по величине благодаря секционированию.

Наиболее эффективным средством защиты металлических конструкций от коррозии блуждающими переменными токами является метод поляризованных (присоединенных к защищаемому сооружению через полупроводниковые диоды) протекторов и дренажей. Он дает возможность снять с корродирующих металлических конструкций анодный полупериод переменного тока и оставить на них катодный полупериод, который обеспечивает их катодную защиту.

Электродренажные установки (рис. 7.29) представляют собой релейно-контактные или полупроводниковые схемы односторонней проводимости (поляризованный дренаж), присоединенные с помощью дренажных кабелей к защищаемому сооружению и элементам отрицательных питающих линий электрифицированного транспорта. Эффективная работа поляризованного электродренажа возможна лишь при значительной положительной разности потенциалов между точками его подключения (не менее 1В) [37].

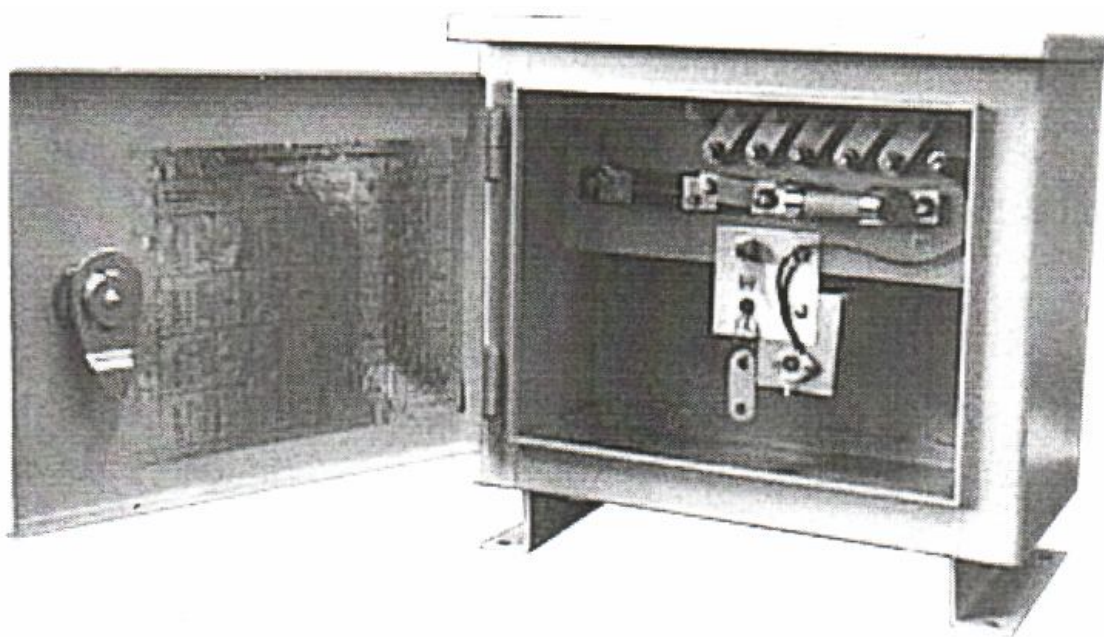


Рис. 7.29. Электродренажная установка ЭДС

Включение электродренажей меняет распределение потенциалов в системе «рельсы – земля – подземные сооружения», вследствие чего абсолютные значения потенциалов на рельсовой сети снижаются. Это приводит к тому, что последующее подключение поляризованных электродренажей в данном районе затрудняется. В связи с этим в практике защиты большое распространение нашли усиленные дренажи, представляющие собой сочетание поляризованного дренажа с дополнительным источником постоянного тока. Последовательное включение дополнительных ЭДС в цепь дренажа позволяет в широких пределах регулировать потенциалы на подземном сооружении.

В ряде случаев усиленный дренаж представляет собой единственно эффективное средство защиты подземных сооружений от коррозии, вызываемой блуждающими токами: либо когда подземные сооружения находятся в зоне действия нескольких источников блуждающих токов и дренирование на рельсовую цепь одного из них не является достаточно эффективной мерой, либо при сильно разветвленной сети подземных сооружений, имеющих плохое изоляционное покрытие, если с помощью поляризованного дренажа можно защитить весьма ограниченные участки подземных коммуникаций. Круглосуточная работа усиленного дренажа обеспечивает защиту сооружений от почвенной коррозии.

Поскольку при электродренировании блуждающих токов распределение потенциалов на защищаемых сооружениях обусловлено главным образом колебаниями тяговых нагрузок, то для обеспечения стабилизации потенциалов широко применяют автоматические электродренажные устройства (преобразователи). Автоматический дренажный усиленный преобразователь типа ПДУ предназначен для преобразования трехфазного переменного тока в плавно регулируемый выпрямленный ток, обеспечивающий дренажную защиту подземных металлических сооружений от коррозии, вызываемой блуждающими токами.

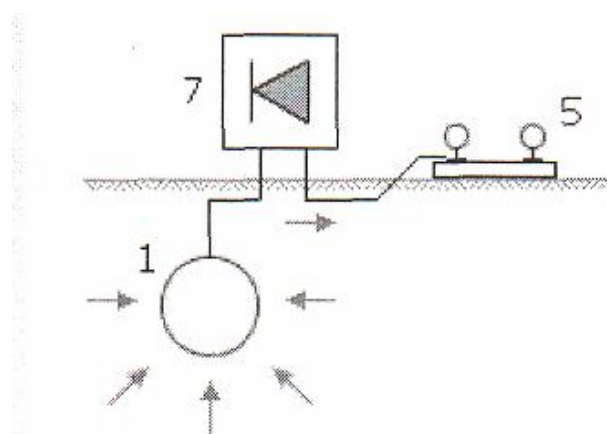


Рис. 7.30. Схема электродренажной установки:
1 – защищаемый объект; 5 – кабельная перемычка;
7 – электродренажное устройство

Простейшая электродренажная установка представляет собой кабельную перемычку между трубопроводом и рельсами (рис. 7.30). Величина тока в перемычке будет определяться разностью потенциалов «труба» – «рельсы» в точках их соединения [11, 16].

Блуждающий ток будет выполнять свои защитные функции, если потенциал рельсов отрицательнее потенциала трубопровода. В этом случае ток по перемычке направлен из трубопровода в рельсы, а не наоборот.

7.2.6. Кислородная защита

Кислородная защита является разновидностью электрохимической защиты, при которой смещение потенциала защищаемой металлоконструкции в положительную сторону осуществляется путем насыщения коррозионной среды кислородом. В результате этого скорость катодного процесса настолько возрастает, что становится возможным перевод стали из активного в пассивное состояние. Поскольку величина критического тока пассивации сплавов $Fe-Cr$, к которым относятся и стали, существенно зависит от содержания в них хрома, ее эффективность повышается с увеличением концентрации хрома в сплаве. Кислородная защита применяется при коррозии теплоэнергетического оборудования, эксплуатирующегося в воде при высоких параметрах (высокая температура и давление).

На рис. 7.31 представлена зависимость скорости коррозии низколегированной стали от концентрации кислорода в высокотемпературной воде. Как видно, увеличение концентрации растворенного в воде кислорода приводит к первоначальному росту скорости коррозии, последующему ее снижению и дальнейшей стабилизации. Низкие стационарные скорости растворения стали (в 10-30 раз ниже имеющих место без защиты) достигаются при содержании кислорода в воде

приблизительно 1,8 г/л. Кислородная защита металлов нашла применение в атомной энергетике [24].

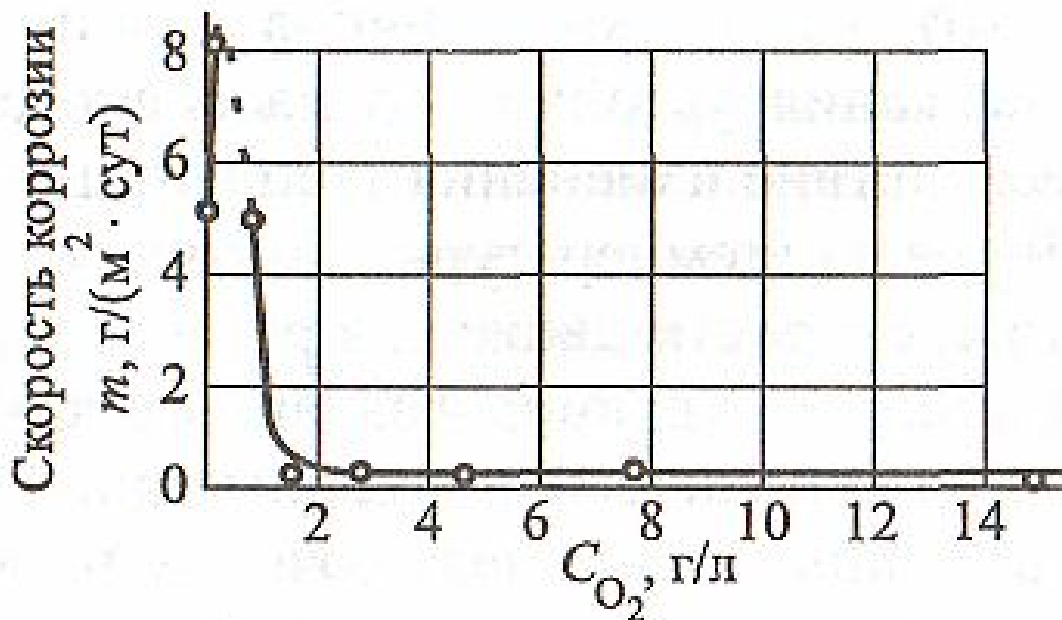


Рис. 7.31. Зависимость скорости коррозии низколегированной стали в воде при температуре 300 °С от концентрации кислорода в воде

7.3. Защитные тонкослойные покрытия

К тонкослойным защитным покрытиям относятся неорганические, лакокрасочные и гальванопокрытия.

Выбор того или иного вида покрытия зависит от сроков эксплуатации изделий и скорости коррозии (рис. 7.32) [23, 24, 34].

Из рисунка видно, что применение лакокрасочных покрытий выгодно при долговечности не более 10 лет и скорости коррозии металла до 0,05 мм/год. Для повышения долговечности изделия применяют метод комбинированных металлизационных лакокрасочных покрытий.

На рис. 7.33 представлена классификация основных способов обработки поверхности металла [23].

7.3.1. Фосфатирование

Фосфатирование применяется в различных отраслях промышленности для защиты изделий из чугуна, конструкционной стали, а также магниевых и алюминиевых сплавов. Фосфатный слой на металле способствует повышению сцепления лакокрасочного покрытия с основанием. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после покрытия ее асфальтовым или битумным лаком. В этом случае покрытие становится коррозионно-стойким не только в атмосфере, но и в пресной воде. В растворах кислот и щелочей фосфатная пленка разрушается.

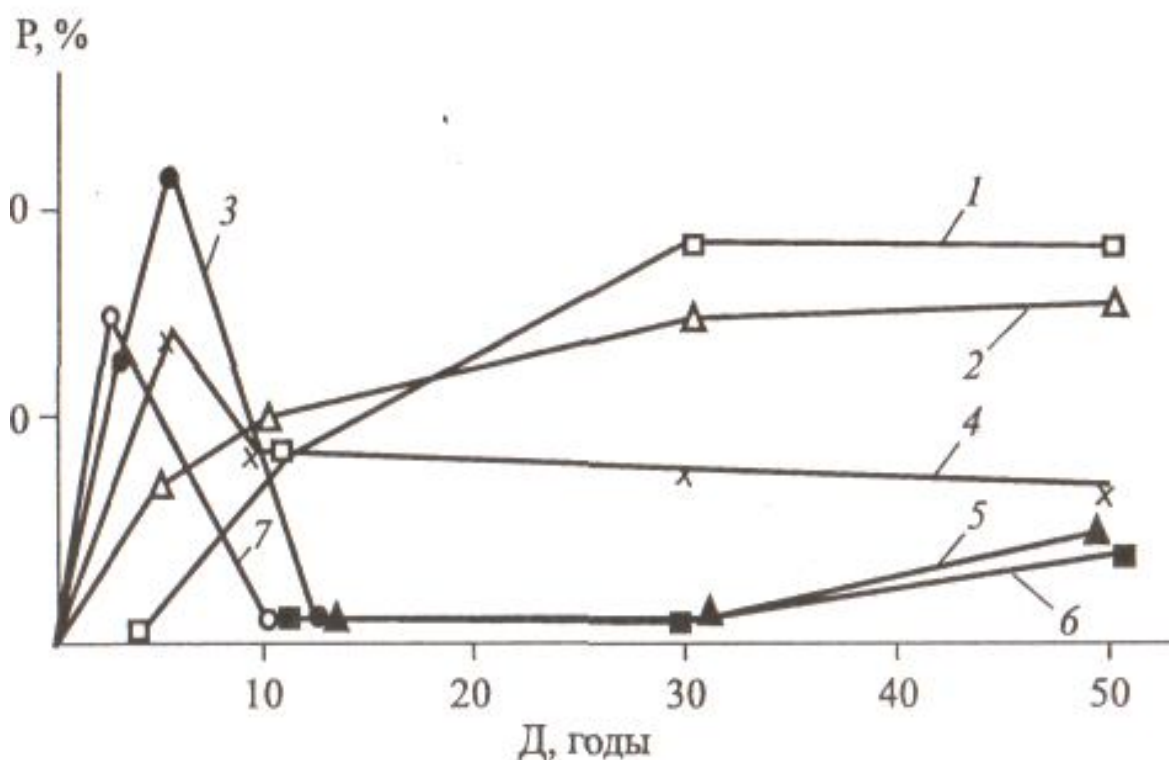


Рис. 7.32. Распределение Р удельного веса различных способов защиты в зависимости от требуемой долговечности Д стальных конструкций в объеме применяемых противокоррозионных средств:

1 – электрометаллизация (80 мкм) + (лакокрасочное покрытие) ЛКП; 2 – горячее цинкование (60-80 мкм); 3 – ЛКП (120 мкм) по пескоструйнообработанной поверхности; 4 – низколегированная сталь без ЛКП; 5 – ручная металлизация (150-200 мкм); 6 – ручная металлизация (150-200 мкм) + ЛКП; 7 – ЛКП (120 мкм) на поверхности с ручным удалением ржавчины.

1, 2, 4, 6 – 0,5-1,0 мм/год; 3, 7 – 0,05 мм/год

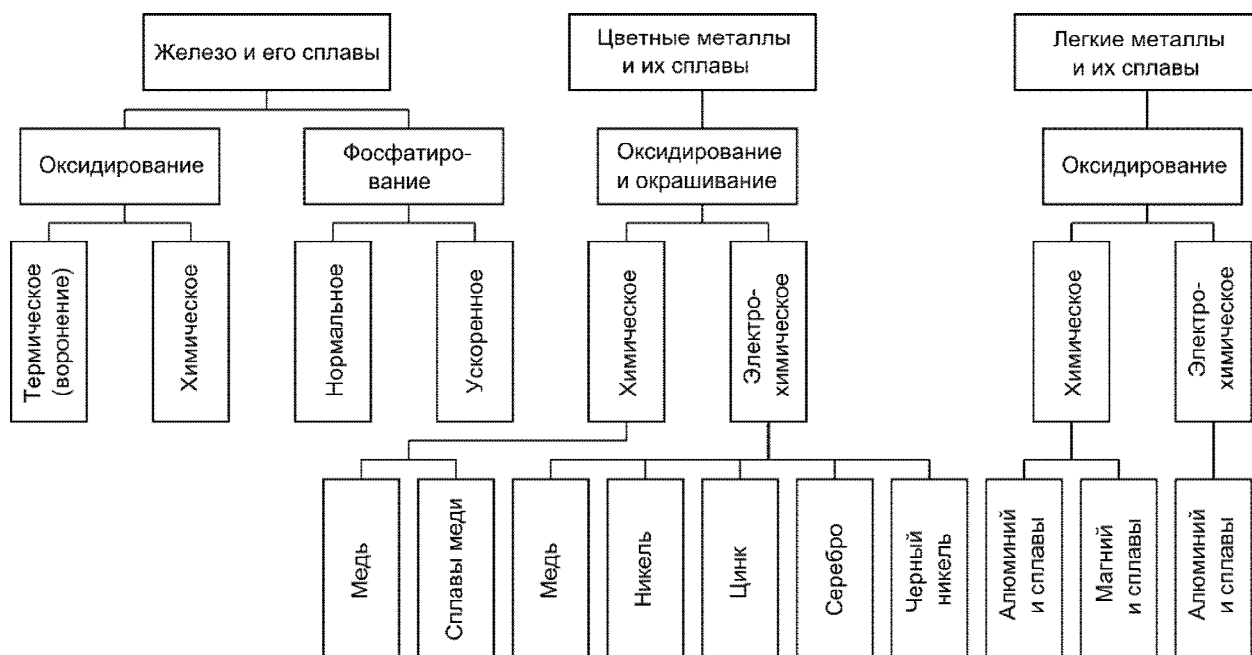


Рис. 7.33. Классификация способов химической и электрохимической обработки поверхности металлов

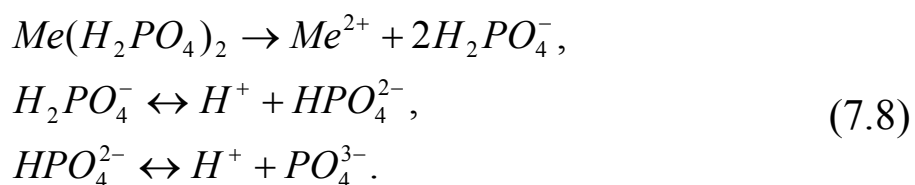
Фосфатная пленка имеет кристаллическое строение, обладает определенной твердостью, а также диэлектрическими свойствами, но пориста и хрупка. Цвет этой пленки темно-серый с зеленоватым оттенком.

Различают фосфатирование [24]:

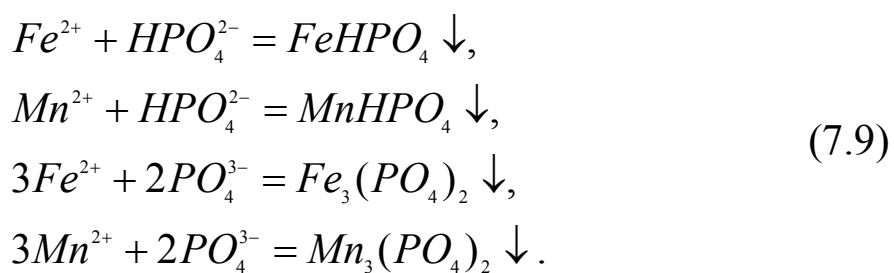
- а) химическое нормальное;
- б) химическое ускоренное;
- в) электролитическое.

Химическое нормальное фосфатирование применяется для изделий из стали, в дальнейшем покрываемых асфальтовым или битумным лаком. Процесс нормального фосфатирования осуществляется в 3%-ном растворе дигидроортофосфатов марганца и железа. Этот препарат содержит 50% P_2O_5 , до 14% Mn , до 3% Fe и нерастворимые вещества.

Дигидроортофосфаты марганца и железа растворяются в горячей воде и диссоциируют:



Погружение в фосфатирующий раствор стальных или чугунных изделий вызывает усиление деятельности на их поверхности анодных и катодных участков. Анодные участки, разрушаясь, посылают в раствор ионы железа $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$, а на катодных участках совершается процесс $2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$, в результате чего слой раствора, граничащий с поверхностью фосфатируемых изделий, обогащается ионами железа, а также ионами HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Производство растворимости гидроортофосфата железа и марганца ($FeHPO_4$ и $MnHPO_4$), а также нормальных фосфатов этих металлов ($Fe_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$) крайне невелики, а потому граничащий с изделиями слой раствора становится пересыщенным относительно этих солей. Последние кристаллизуются на обрабатываемой поверхности, образуя фосфатное покрытие по реакциям [24]:



Температуру раствора рекомендуется поддерживать на уровне 96-98 °С. Понижение температуры приводит к образованию грубого кристаллического покрытия и к замедлению процесса фосфатирования. Повышение температуры вызывает загрязнение покрытия шламом.

Химическое ускоренное фосфатирование часто называют бондированием. Процесс предназначен для обработки главным образом

стальных изделий, подвергающихся в дальнейшем многослойному лакокрасочному покрытию. В этом случае фосфатная пленка на металле выполняет роль грунта для такого покрытия.

К ускоренному процессу относится также фосфатирование с последующей пропиткой образованного фосфатного слоя двухромовокислым калием. В этом случае после 8-10-минутного химического нормального фосфатирования полученную пористую пленку обрабатывают в течение 10-20 минут в 9%-ном растворе $K_2Cr_2O_7$ при температуре 80-95 °С.

Особенность электролитического фосфатирования [24]:

- 1) изделия обрабатывают в растворе фосфатов цинка (концентрация цинка 0,2-0,9%);
- 2) изделия подключают в цепь переменного тока.

Продолжительность электролитического фосфатирования составляет 4-5 мин. Фосфатная пленка, полученная по этому способу, имеет высокие защитные свойства.

7.3.2. Оксидирование

Оксидирование – это процесс образования оксидных пленок на поверхности металлических изделий. Оксидирование проводят как на стальных, так и на алюминиевых, и на магниевых сплавах.

Оксидированию подвергают стальные изделия, предназначенные для использования в закрытых помещениях, а также для временной защиты. В сухом воздухе оксидные пленки достаточно стойки; во влажной атмосфере, и особенно в воде, защитные свойства пленок крайне невысоки.

В основном пленка оксидов на железе состоит из оксидных соединений FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Относительное содержание каждого из них в пленке зависит от способа оксидирования, однако в любом слу-

чае внутренние слои этой пленки более богаты гидроксидом железа, а поверхностные слои – оксидом железа. Слой оксидов, состоящий из оксида железа FeO , имеет толщину около 0,01 мм, промежуточный слой магнитного оксида железа Fe_3O_4 – около 0,002 мм; наружный слой защитной пленки (оксид железа Fe_2O_3) – около 0,0002 мм [14, 24].

Защитные свойства пленок и их механическая прочность в значительной степени зависят от способа оксидирования. Так, тонкие слои, дающие на стали цвета побежалости при термическом способе обработки, обладают малой механической прочностью, но более высокими защитными свойствами, чем пленки, получаемые химическим способом. В последнем случае они отличаются большей пористостью.

На скорость оксидирования оказывают влияние состав и структура защищаемого металла. Так, малоуглеродистая легированная сталь труднее подвергается оксидированию, чем обычная нелегированная сталь.

Противокоррозионные свойства поверхностной пленки оксидов невысоки, поэтому область применения этого метода ограничена [24]. Основное назначение – декоративная отделка. Почти все стрелковое оружие и ряд точных приборов подвергают воронению, в результате чего изделия приобретают красивый черный цвет. Воронение используют и в том случае, когда необходимо сохранить исходные размеры изделия, так как оксидная пленка составляет всего 1,0-1,5 микрона.

7.3.3. Анодирование

Анодирование – это процесс образования оксидных пленок на поверхности алюминия. В обычных условиях на поверхности алюминия присутствует тонкая пленка оксидов Al_2O_3 или $Al_2O_3 \times nH_2O$, которая не может защитить его от коррозии. Под воздействием окружающей среды алюминий покрывается слоем рыхлых белых продуктов коррозии. Процесс искусственного образования толстых оксидных пленок может быть проведен химическим и электрохимическим способами.

Пленки, образующиеся при анодной обработке алюминия, обладают достаточной толщиной и рядом ценных свойств. Они защищают металл от коррозии и являются хорошим подслоем под лакокрасочные покрытия. Анодные пленки на алюминии обладают большим сопротивлением к истиранию, имеют высокое омическое сопротивление и хорошо окрашиваются, что позволяет придать изделиям из анодированного алюминия красивый вид. Для анодного окисления используют два типа электролитов [14, 24].

В растворах слабых кислот (борная, винная, лимонная) и их солей оксидная пленка не растворяется. В этом случае получают беспористые, плотные, не проводящие электрический ток покрытия толщиной до 1,0 мкм. Такие пленки используют в качестве электроизоляционных покрытий в производстве конденсаторов.

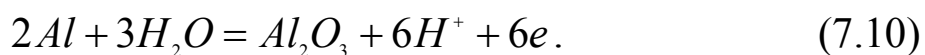
Электролиты второго типа содержат растворы серной, хромовой и щавелевой кислот, в которых происходит частичное растворение оксидной пленки алюминия. В этих электролитах получают пористые пленки толщиной от 1 до 50 мкм.

На практике анодирование алюминия и его сплавов проводят в растворах серной кислоты концентрацией 180-200 г/л, хромового ангидрида (3,0%) и щавелевой кислоты (3-10%) с плотностью тока 80-200 А/м² при напряжении до 24 В в течение 15-60 мин. Катоды выполняются из свинца или стали марки 12Х18Н10Т.

Для повышения защитных свойств изделие после оксидирования обрабатывают паром или горячей водой и далее – в горячих растворах хроматов и бихроматов. При обработке паром в порах пленки образуется гидроксид алюминия, а в хромовых растворах – более стойкие соединения типа $(AlO)_2CrO_4$.

Оксид образуется на поверхности алюминия в результате анодного окисления (6.10) и состоит из двух слоев [24]:

- 1) плотного барьерного слоя толщиной 0,01-0,1 мкм, расположенного непосредственно на поверхности металла;
- 2) внешнего пористого слоя толщиной до 200-400 мкм.



Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют в щелочных хромистых растворах, при этом на поверхности изделия образуются пленки толщиной 3-4 мкм с невысокими механическими и диэлектрическими свойствами.

7.3.4. Гальванические покрытия

Одним из способов защиты от коррозии является нанесение поверхностных гальванических покрытий. Электроосаждение имеет ряд преимуществ перед другими методами защиты, оно позволяет [24]:

- регулировать толщину слоя;
- экономно расходовать цветные металлы;
- наносить покрытия из металлов, имеющих высокую температуру плавления, таких как хром, никель, медь, серебро, платина.

Защитные электрохимические покрытия должны обладать [14]:

- 1) способностью изолировать изделие от агрессивной среды;
- 2) собственной коррозионной стойкостью;
- 3) заданными физико-механическими свойствами.

Все эти качества определяются условиями зарождения и роста кристаллов. Получение осадков с высокими защитными свойствами возможно при введении в электролит различных добавок и поверхностно-активных веществ.

Защитные антикоррозионные покрытия могут быть анодными и катодными.

Металлические покрытия должны быть непроницаемыми для коррозионных агентов. Однако если в металлическом покрытии есть дефекты в виде пор, царапин, вмятин, то характер коррозионного разрушения основного металла определяется электрохимическими характеристиками обоих металлов. По отношению к стали цинковое

покрытие является анодным, а медное покрытие – катодным. Поэтому первоначально начинает разрушаться цинк [24]. При этом он защищает от разрушения железо или сталь тем дольше, чем больше толщина покрытия, т.е. является протектором (рис. 7.34, *а*). Медь является катодным покрытием по отношению к железу, так как имеет потенциал более положительный. Поэтому разрушению будет подвергаться железо, и в тем большей степени, чем выше пористость медного покрытия (рис. 7.34, *б*).

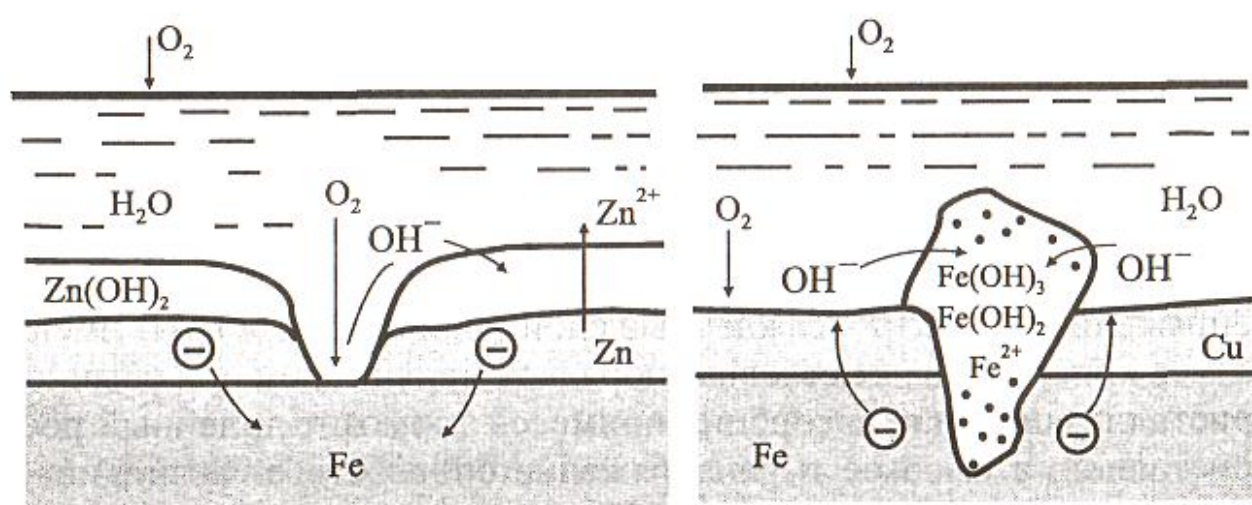


Рис. 7.34. Схема, поясняющая действие анодных (*а*) и катодных (*б*) по отношению к основному металлу металлических покрытий

Цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии деталей машин, трубопроводов, стальных листов. Цинк – дешевый и доступный металл. Он защищает основное изделие механическим и электрохимическим способом, так как при наличии пор или оголенных мест происходит разрушение цинка, а стальная основа не корродирует.

Покрyтия из цинка занимают доминирующее положение. С помощью цинка защищают от коррозии примерно 20% всех стальных деталей, и около 50% производимого в мире цинка расходуется на гальванические покрытия [24].

Цинкование проводят в кислых, цианидных и цинкатных электролитах. Осаждение цинка происходит с высоким выходом по току. Цинковые покрытия отличаются высокой степенью чистоты, химической стойкостью и хорошими механическими свойствами.

Кадмий имеет более близкий потенциал к железу, чем цинк. Характер защиты кадмием зависит от коррозионной среды. Во влажной атмосфере и в присутствии хлор-ионов потенциал кадмия становится электроотрицательнее потенциала железа, и кадмий электрохимически защищает металл от коррозии.

Необходимо учитывать высокую токсичность и дефицитность кадмия. Поэтому его применяют только для защиты особо важных деталей.

Олово в контакте со сталью является катодом [24], так как его потенциал имеет более положительное значение по отношению к железу. Однако в среде органических кислот олово образует комплексные соединения, и потенциал его становится более электроотрицательным.

В этих средах олово выступает как анод. Покрытия из олова применяют в пищевой промышленности, при изготовлении печатных плат и т. д.

Около 50% добываемого олова расходуется на производство белой жести. С целью повышения коррозионной устойчивости оловянные покрытия подвергают оплавлению. Блестящее оловянирование — это нанесение на поверхность металлических изделий блестящего слоя олова. По пористости и коррозионной стойкости оно не отличается от матовых покрытий, но обладает повышенной твердостью.

Для оловянирования применяют кислые и щелочные электролиты. Кислые электролиты просты по составу и работают при комнатной температуре. Они применяются для покрытия деталей простой конфигурации. Для покрытия оловом сложных деталей применяют щелочной электролит.

Свинец устойчив в среде серной кислоты и ее соединений [14, 24]. Свинец, как и олово, не может защищать стальные изделия электрохимически. Поэтому применяют свинцовые беспористые покрытия большой толщины (до 300 мкм), которые механически защищают детали из черных металлов в средах, содержащих серную и хромовые кислоты и их соли. Необходимо учитывать высокую токсичность свинца.

Для покрытия изделий свинцом в промышленности применяют борфтористоводородные или фенолсульфоновые электролиты. Осадки хорошего качества получают только в присутствии органических добавок.

Покрытие никелем используют для защиты от коррозии и для декоративной отделки деталей. Никель обладает стойкостью на воздухе, в растворах щелочей и в некоторых кислотах.

Никель в паре с железом является катодом, так как имеет более электроположительный потенциал, чем железо [24]. Никель может защищать сталь только механическим путем, следовательно, покрытие должно характеризоваться отсутствием пор и иметь большую толщину – до 20-25 мкм. Существует несколько разновидностей никелевых покрытий.

Никелирование матовое – нанесение на поверхность металлических деталей матового слоя никеля. Основным компонентом электролитов для получения матовых осадков никеля является сульфат никеля. В раствор вводят также сульфат натрия или магния для получения пластичных и полируемых покрытий и борную кислоту для поддержания устойчивого значения pH .

Блестящее никелирование используют для защитно-декоративной отделки поверхности. При этом отпадает необходимость полирования покрытия. Блестящий никель можно наносить на детали со сложным профилем, он обладает способностью сглаживать неровности. Для получения блестящих покрытий в состав раствора электролита вводят специальные добавки – блескообразователи. Блестящие никелевые покрытия обладают меньшей коррозионной стойкостью, чем матовые покрытия.

Никелирование черное – электролитическое нанесение на поверхность металлических изделий слоя никеля черного цвета. Такое покрытие используют как с защитно-декоративной целью, так и для уменьшения коэффициента отражения света. Оно нашло применение в оптической промышленности и в некоторых отраслях машиностроения. У черного никеля низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и прочности сцепления с поверхностью. Поэтому применяют предварительное оловянирование или осаждение матового никеля. Если применить предварительное цинкование, а затем осадить черный никель, то покрытия приобретают такую же коррозионную стойкость, как если бы они были покрыты только цинком. Часто черный никель наносят на изделия из меди или латуни.

Применяют также химический способ нанесения никеля на поверхность металлических изделий. Химически восстановленный никель отличается повышенной коррозионной стойкостью и твердостью. Он позволяет получать равномерные по толщине осадки, отличающиеся высокими декоративными свойствами и малой пористостью [14, 24].

Многослойные (в два-три слоя) никелевые покрытия обладают большей коррозионной стойкостью, чем однослойные. Первый слой никеля осаждают из простого никелевого электролита, а второй – из электролита, содержащего серу в составе органических добавок. Потенциал никеля, содержащего серу, имеет более отрицательное значение, чем потенциал никеля без включений серы. Поэтому второй слой электрохимически защищает от коррозии первый слой никеля. Таким образом, обеспечивается более высокая защита основного изделия.

Используют также двухслойное покрытие, называемое «силникель» [24]. Оно состоит из первого блестящего слоя никеля. Второй слой получают из электролита, содержащего в виде суспензии каолин. В ходе электролиза каолин осаждается вместе с никелем и включается в осадок.

Использование многослойных никелевых покрытий обеспечивает значительную экономию никеля и повышает эксплуатационные свойства поверхности.

Хромовые покрытия широко применяют для защиты от коррозии и механического износа различных машин и аппаратов.

Хромовые покрытия бывают защитно-декоративными и функциональными. Хром по отношению к стали является катодом, и при контакте разрушаться будет сталь. Поэтому хромовые покрытия на стали должны быть сплошными и беспористыми.

Стальные изделия могут быть защищены от коррозии в атмосферных условиях однослойным хромовым покрытием толщиной не менее 40 мкм.

Для деталей из меди и медных сплавов осаждают хром по никелевому подслою. Детали из цинковых, алюминиевых, магниевых сплавов покрывают хромом после нанесения многослойного покрытия.

Основными компонентами электролитов для хромирования являются оксид хрома и серная кислота.

При электролизе на катоде одновременно происходит восстановление Cr^{+6} до Cr^{+3} и до металлического хрома, а также разряд ионов водорода. Выход по току хрома не превышает 15-25%. Хромирование – сложный процесс. Хром выделяется на катоде только при очень высоких плотностях тока (1000-3000 А/м²). Причем для каждой температуры имеется минимум плотности тока, ниже которого хром не осаждается [14].

Изменяя режим электролиза, можно получить блестящие, матовые (серые) или «молочные» осадки хрома. Блестящие осадки имеют наиболее высокую твердость, хорошее сцепление с основным металлом и наименьшую хрупкость. Матово-серые осадки отличаются высокой хрупкостью. Покрытия «молочным» хромом характеризуются высокой твердостью, пластичностью, значительно меньшей пористостью и более высокой защитной способностью.

Стальные детали приборов и машин, работающих в жестких условиях эксплуатации, покрывают двумя слоями хрома: нижний – молочный и верхний – блестящий. Это обеспечивает хорошую защиту от коррозии и высокую износостойкость при необходимых декоративных качествах.

Хромирование черное применяется для защитно-декоративной отделки деталей, поверхность которых наряду с коррозионной стойкостью должна иметь низкий коэффициент отражения света. По сравнению с другими покрытиями черного цвета черное хромовое покрытие отличается повышенной коррозионной стойкостью. Наносят черный хром по подслою молочного или блестящего хрома или никеля. Черные хромовые покрытия состоят на 75% из металлического хрома и на 25% – из оксидов хрома [24].

7.3.5. Жаростойкие металлические покрытия

Различают следующие методы нанесения металлических защитных покрытий [24]:

- 1) диффузионный;
- 2) распыление металла;
- 3) горячий метод – погружение изделия в расплавленный металл;
- 4) механотермический, или плакирование.

Термодиффузионный метод. Сущность метода состоит в поверхностном насыщении основного металла атомами легирующего компонента в результате диффузии его при высоких температурах. Тем самым удается значительно снизить расход легирующего металла.

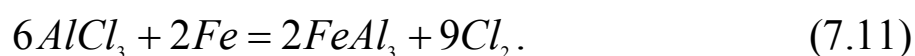
Для создания термодиффузионного покрытия должны существовать следующие необходимые условия:

- возможность образования твердого раствора основного металла с металлом покрытия;
- атомный радиус металла покрытия не должен превышать атомный радиус основного металла, что обеспечивает свободу перемещения атомов вглубь кристаллической решетки.

Термодиффузионные покрытия на железе можно создавать следующими металлами:

- 1) алюминием – термоалитирование;
- 2) хромом – термохромирование;
- 3) кремнием – термосилицирование.

При термоалитировании происходит процесс выделения хлористого алюминия, который, являясь летучим соединением, быстро достигает поверхности стального изделия, и протекает реакция



Освобожденный хлор взаимодействует с алюминием и вновь дает летучий хлористый алюминий. Таким образом, осуществляется перенос металла покрытия на металл изделия через газовую фазу. Затем происходит диффузия атомов алюминия в поверхностный слой детали. Нагрев ведут при 950-1000 °С в течение 5-6 часов. Глубина защитного слоя тем больше, чем выше температура и продолжительность процесса (рис. 7.35). Обычно получают поверхностные слои толщиной от 0,3 до 0,6 мм.

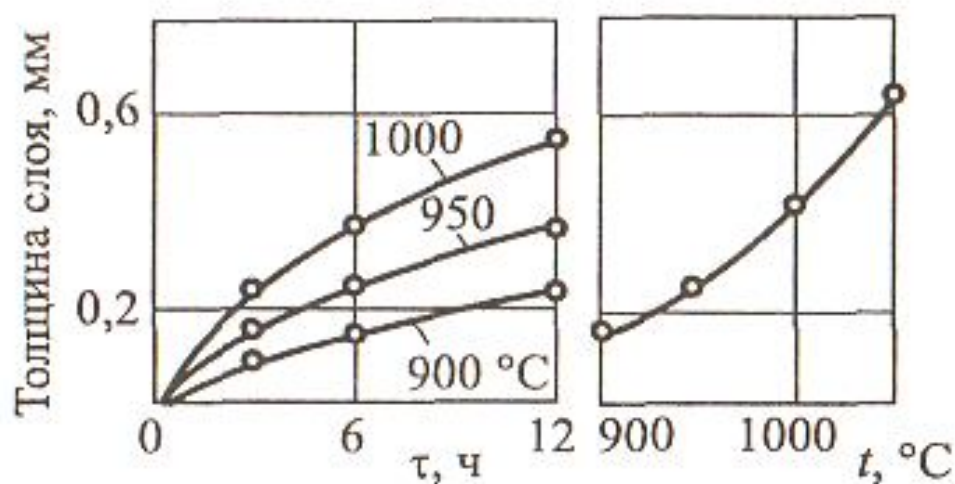


Рис. 7.35. Влияние продолжительности и температуры процесса алитирования на толщину защитного слоя

Термоалитирование значительно повышает жаростойкость стальных изделий (рис. 7.36). Они могут эксплуатироваться продолжительное время при температурах 800-900 °С. Обеспечивают хорошую защиту против газовой коррозии в атмосферах, содержащих соединения серы. При температурах выше 1000 °С их защитные свойства падают [14, 24].

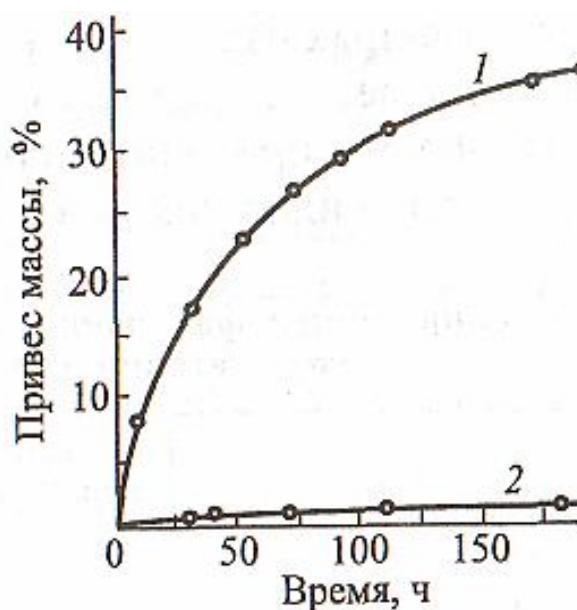


Рис. 7.36. Повышение жаростойкости стали при термоалитировании поверхности ($t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$):
1 – сталь с покрытием; 2 – сталь после термоалитирования

Диффузионное насыщение стали алюминием является одним из самых надежных способов защиты от действия кислорода при высоких температурах. Алитированные изделия могут использоваться вместо жаростойких сталей [24].

Внешний алитированный слой обладает повышенной хрупкостью. Поэтому алитированию подвергаются изделия в собранном виде.

Алитирование находит широкое применение для защиты от газовой коррозии оборудования нефтеочистительных и нефтеперегонных установок, деталей газогенераторов, муфельных печей и т. д.

Термохромирование – процесс насыщения поверхности изделия из стали или чугуна хромом. Его проводят при температуре 1000-

1500 °С в смеси порошкообразного хрома или феррохрома, каолина и хлористого аммония. Процесс продолжается 8-16 часов. За это время получают слой толщиной 50-200 мкм.

Термохромированные изделия обладают высокой жаростойкостью, твердостью и жаропрочностью. Они широко применяются в химической и нефтехимической промышленности, особенно в окислительных средах, и в деталях, испытывающих повышенные нагрузки от трения.

Термосилицирование является аналогичным технологическим процессом. Оно осуществляется с применением смеси порошков или в газообразной среде. Глубина защитного слоя составляет 0,8-1,0 мм. Такое покрытие хорошо защищает углеродистую сталь от газовой коррозии.

Металлизация напылением. Сущность метода состоит в нанесении расплавленного металла на поверхность защищаемого изделия с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа. Частицы расплавленного металла, двигаясь с большой скоростью, ударяются о поверхность основного металла и сцепляются с ней, образуя металлическое покрытие. Металл поступает в распылитель в виде проволоки и расплавляется либо в газовом пламени, либо в электрической дуге, создаваемой между двумя электродами.

Покрyтия наносят с целью защиты изделий от коррозионного воздействия среды, для восстановления изношенных трущихся поверхностей, для придания изделиям жаростойкости. Путем металлизации можно покрывать большие сложной формы конструкции в собранном виде.

Основной металл детали в процессе металлизации нагревается весьма незначительно, поэтому он не претерпевает структурных изменений, и его усталостная прочность не понижается.

Метод напыления применяется в промышленности для защиты крупногабаритных конструкций в собранном виде, например, газгольдеров, резервуаров и т.д.

Горячий метод, или метод погружения в расплавленный металл. Это старейший и наиболее простой способ нанесения металла на стальные листы, проволоку и готовые изделия. «Горячие» покрытия образуются при погружении защищаемого металла в расплав металла, используемого для покрытия, в качестве которого применяют металлы, имеющие невысокую температуру плавления: цинк, олово, свинец, алюминий.

Перед нанесением на металл покрытия его обрабатывают флюсом, состоящим из 52-56% хлорида аммония, 5-6% глицерина, остальное – хлорид покрываемого металла. Флюс защищает расплав от окисления и удаляет с поверхности оксидные и солевые пленки. К числу недостатков этого способа относятся сравнительно большой расход наносимого металла, неравномерность покрытия по толщине и невозможность нанесения металла на резьбу, в узких отверстиях и т. д.

В химическом машиностроении используют нанесение на железо или сталь алюминия. Алюминиевые покрытия получают в ваннах с расплавленным алюминием, нагретым до 780-800 °С, погружая в них детали на 40-50 мин.

Большое применение нашел способ горячего свинцевания. Горячие свинцовые покрытия применяют для защиты мешалок, кранов, различной арматуры. При толщине покрытия в несколько миллиметров на железе получают плотный беспористый слой свинца.

Для защиты особо ответственных аппаратов или при работе с очень агрессивными средами применяют гомогенное свинцевание. По этому способу свинец наносится на предварительно луженую поверхность защищаемой конструкции в виде капель расплава, которые, смачивая деталь и растекаясь по поверхности, образуют гомогенное покрытие.

Плакирование – термомеханический способ. Является наиболее совершенным методом защиты малостойких металлов сплавами или металлами, обладающими повышенной коррозионной стойкостью.

Способ плакирования заключается в том, что на матрицу основного металла накладывают с обеих сторон листы другого металла, затем весь пакет подвергают горячей прокатке. В результате термодиффузии на границе раздела металлов получают прочное многослойное изделие.

Для плакирования применяют металлы и сплавы, обладающие хорошей свариваемостью, например, углеродистые и кислотостойкие стали, дюралюмины, сплавы меди.

В качестве защитного покрытия для плакирования используют алюминий, тантал, молибден, титан, никель, нержавеющие стали.

Толщина плакирующего слоя колеблется от 3 до 40% от толщины защищаемого металла. Плакированную сталь можно подвергать всем видам механической обработки, в том числе штамповке и сварке.

Метод плакирования позволяет экономить дорогостоящие металлы или высоколегированные сплавы и находит широкое применение в промышленности.

Глава 8

КОРРОЗИЯ ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Проблема антикоррозионной защиты оборудования и нефтегазопереработки приобрела в настоящее время первостепенное значение и требует практического решения.

Высокие коррозионные потери в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности определяются значительными объемами производства и большой металлоемкостью.

При проектировании установок необходимо провести первичный анализ доступа и расположения потенциальных мест коррозионных разрушений, так как многие проблемы появляются только после того, как аппараты или другие изделия были отданы в эксплуатацию. Проведение мероприятий для решения коррозионных проблем во время работы аппарата или какого-то изделия может быть очень дорогим занятием, а в некоторых случаях это сделать просто невозможно.

На рис. 8.1 представлен график классического цикла жизни системы, известный как U-образная кривая жизни [53], который показывает жизненный цикл системы от установки до выхода ее из строя.



Рис. 8.1. Классический цикл жизни системы

Как видно из графика, существует три фазы жизни системы:

- 1) представления для работы;
- 2) нормальное операционное использование;
- 3) износ.

Во время первой фазы дефекты идентифицируются и устраняются, результатом чего становится большое количество поломок в начальной стадии, за которым следует их стабильный спад. Для систем, сконструированных с недостаточным вниманием к коррозии, эта начальная фаза отвечает за идентификацию и ослабление неожиданной коррозии. Основная часть жизненного цикла проходит в нормальной работе системы (вторая фаза) только при постоянном обслуживании и соблюдении графика проведения ремонтных работ. Очень важно правильно обслуживать систему во время этой фазы, проводя необходимые мероприятия по устранению коррозии оборудования. Если не предпринимать эти шаги, система будет подвергаться коррозии, ускоряя начало третьей фазы, когда количество поломок и связанных с этим мероприятий по обслуживанию начинает стабильно возрастать, и система достигает максимума операционной жизни. Правильный выбор материалов во время фазы разработки и использование подходящих мероприятий по предотвращению коррозии во время эксплуатации продлят жизнь системы.

Существует прямая зависимость между количеством поломок, показанных на кривой жизненного цикла, и величиной полных затрат (рис. 8.2). С ростом количества поломок (и соответствующих мер по предотвращению коррозии) растут и общие затраты. Можно предположить, что в системах, сконструированных без коррозионной стойкости, фаза износа будет достигнута за более короткий период времени. Следовательно, в новой системе должны быть запланированы устройства, которые в качестве альтернативы необходимы для сохранения существующей системы в рабочем состоянии, что также требует значительных затрат.

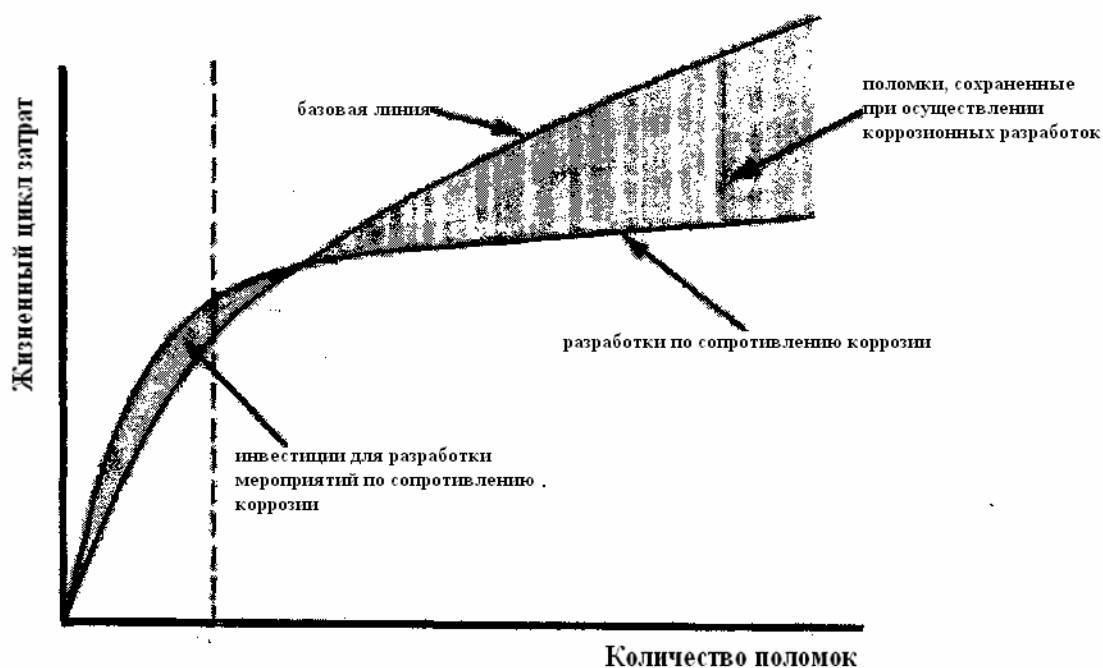


Рис. 8.2. Зависимость полных затрат от количества поломок

Оборудование и трубопроводы нефтеперерабатывающих производств эксплуатируются в условиях воздействия на металл водорода, сероводорода, свободной серы, тиолов, хлоридов, хлороводорода, влаги, карбоновых и политионовых кислот и т. п., причем в широком интервале температур и давлений [54]. Концентрации этих соединений, определяющих коррозионную агрессивность технологических сред, связаны с интенсивностью протекания процессов гидрогенолиза и термодеструкции компонентов углеводородного сырья.

Скорость коррозии металлических конструкционных материалов в технологических средах многих нефтеперерабатывающих процессов достаточно высока с точки зрения промышленной безопасности эксплуатируемых объектов, в связи с чем осуществляется постоянный контроль технического состояния оборудования. Определенные сложности могут возникать также вследствие вторичных проявлений коррозии. Под этим имеется в виду образование во внутренних полостях оборудования и трубопроводов отложений, состоящих из продуктов коррозии металла оборудования. Такие отложения образуются, например, на катализаторах в процессах гидроочистки и ри-

форминга, на поверхностях теплообмена в теплообменниках и печных змеевиках, что может приводить к определенным технологическим осложнениям.

Особенность этих проявлений заключается в том, что негативное влияние таких отложений зачастую обнаруживается в значительном отдалении по ходу технологических потоков от тех зон технологической схемы, где и происходит образование этих продуктов вследствие коррозии оборудования. Продукты коррозии, накапливающиеся в составе технологических сред, способствуют образованию отложений иной природы. На это указывает присутствие в составе коксовых отложений или солевых инкрустаций, возникающих в технологическом оборудовании и трубопроводах, продуктов коррозии металла в значительных количествах [55].

Мероприятия по защите металла от коррозии должны предусматриваться [25]:

- в период эксплуатации установок на проектной производительности;
- в период эксплуатации установок на пониженных нагрузках;
- в периоды горячей и холодной циркуляции;
- в периоды консервации;
- при подготовке оборудования установок к ремонтам;
- в периоды проведения ремонтов.

Особенно это касается оборудования и трубопроводов, выполненных из аустенитных материалов или сваренных аустенитными электродами.

Существующий характер эксплуатации оборудования приводит к большому числу выходов из строя колонн, емкостей, корпусов теплообменников в результате коррозионного растрескивания резервуарного парка.

Коррозионный износ оборудования может наблюдаться в период его простоя, что в основном определяется [25]:

- 1) поступлением в оборудование кислорода и влаги из атмосферы;
- 2) присутствием в оборудовании коррозионно-активных газов, образовавшихся в процессе эксплуатации;
- 3) наличием на поверхности металла оборудования коррозионно-агрессивных отложений;
- 4) окислением отложений с образованием более коррозионно-агрессивных продуктов.

По характеру проявления разрушение оборудования может быть постепенным и внезапным [25, 28]. Постепенное разрушение связано с протеканием общей коррозии металла и обычно обнаруживается и контролируется в период ревизии при ремонтных работах. Такое разрушение оборудования достаточно легко прогнозируется при отсутствии серьезных отклонений от технологического режима.

Внезапное разрушение связано с локальными видами коррозии (питтинговая, язвенная, межкристаллитная) и коррозионным растрескиванием, прогнозирование и контроль которых сложны и неоднозначны.

Для правильной оценки работоспособности оборудования и определения его остаточного ресурса необходимо учитывать коррозионную агрессивность технологических сред на всех этапах эксплуатации оборудования, включая агрессивность технологических сред и особенности химико-технологических методов защиты при работе установок в регламентном режиме, агрессивность конденсатов, образующихся при пропаривании аппаратов, а также состав присутствующих в них отложений.

Операция пропаривания оборудования осуществляется перед проведением ремонтных работ в целях удаления из аппаратов и трубопроводов остатков углеводородных продуктов и токсичных газов, которые, кроме того, могут самовозгораться за счет содержания пиррофорных соединений железа при вскрытии оборудования и поступления в него кислорода воздуха [25].

При пропаривании оборудования в результате конденсации пара происходит растворение присутствующих в аппаратуре отложений с образованием конденсатов различной степени агрессивности, стекающих по стенкам аппаратов. В этом случае металл оборудования подвергается электрохимической коррозии под действием концентрированных электролитов. Концентрация агрессивных компонентов в конденсатах определяется количеством и составом отложений, присутствующих в аппаратуре, а также интенсивностью и длительностью проведения операции пропаривания [25].

При операции пропаривания на поверхности металла оборудования образуются благоприятные условия для протекания процессов коррозии (в том числе коррозионного растрескивания): наличие концентрированных коррозионно-агрессивных растворов (электролитов), повышенные температуры (80-120 °C).

В оборудовании технологических установок нефтегазоперерабатывающих производств, несмотря на проведение операции пропаривания, всегда остаются отложения.

Хлориды и сульфиды аммония, хлориды и сульфаты железа в отложениях обладают значительной гигроскопичностью и способны адсорбировать влагу из воздуха при простое установок. В результате образуются коррозионно-агрессивные пасты, имеющие, как правило, кислую реакцию. В этих условиях углеродистые, низко- и среднелегированные стали подвергаются повышенной общей коррозии. Коррозионно-стойкие нержавеющие стали в присутствии хлоридов подвержены наиболее опасным видам разрушения, таким как питтинговая коррозия и коррозионное растрескивание [25, 31].

При простое и пропаривании оборудования установок некоторые соединения, присутствующие в отложениях аппаратов и трубопроводов, под действием кислорода воздуха способны окисляться.

При взаимодействии сульфидов железа с кислородом воздуха и атмосферной влагой в период простоя образуются полиотионовые кислоты.

Проведенный анализ [31] комплексных исследований конденсатов и отложений, образующихся при пропаривании оборудования установок, показал их высокую коррозионную агрессивность. Такие среды способны вызвать коррозионное растрескивание оборудования, изготовленного из аустенитных нержавеющих сталей или имеющего аустенитные сварные швы.

Для снижения риска разрушения оборудования необходимо разработать списки оборудования, подверженного коррозионному растрескиванию, которые должны включать [25, 31, 33]:

- данные о термообработке аппарата;
- схему аппарата с указанием зон, способных подвергаться коррозионному растрескиванию и требующих большого объема диагностических работ;
- коррозионную агрессивность технологических сред при рабочем технологическом режиме, конденсатов пропарки и отложений.

Снижение риска коррозионного растрескивания оборудования может быть достигнуто при осуществлении следующего комплекса мероприятий [25, 27, 31, 33]:

- совершенствование химико-технологических методов защиты оборудования от коррозии при эксплуатации установок в рабочем технологическом режиме, уменьшение коррозионной агрессивности технологических сред;
- проведение сварки трубопроводов из теплоустойчивых сталей (15X5M, 1X2M1 и т. д.) перлитными электродами с термообработкой. При наличии аустенитных сварных швов рекомендуется замена их на перлитные;
- разработка оптимальных режимов пропаривания оборудования. Оптимизация схем пропаривания, исключение из схем пропаривания теплообменных и конденсационно-холодильных аппаратов с плакирующим слоем, ограничение времени пропарки, контроль за составом конденсатов, образующихся при пропаривании;

- осуществление мероприятий по консервации оборудования при длительных простоях технологических установок, предусматривающих заполнение оборудования нейтрализующей азотно-аммиачной газовой смесью, промывку аппаратов нейтрализующими и ингибирующими растворами, применение летучих ингибиторов, осушителей;

- совершенствование и строгое соблюдение технологии сварки при монтаже и ремонте оборудования из двухслойных сталей, использование при сварке защитного нержавеющей слоя электродов, стойких к коррозионному растрескиванию.

8.1. Специфика коррозионных разрушений оборудования НПЗ

В нефтепереработке в качестве конструкционных материалов широко применяются углеродистые и низколегированные стали, поскольку при большой металлоемкости и габаритах аппаратуры применение высоколегированных сталей и цветных металлов и сплавов ограничивается экономическими соображениями.

Коррозионные процессы, наблюдающиеся в оборудовании предприятий нефтепереработки, имеют целый ряд специфических особенностей. На специфические формы коррозии может оказывать влияние один или несколько одновременно действующих факторов [2]:

- повышенные температуры, которые, кроме увеличения скорости коррозии, могут привести к возникновению межкристаллитного разрушения;

- применение водяного пара и воздуха для периодической регенерации катализаторов и для очистки оборудования от кокса, что может привести к образованию агрессивных электролитов (растворов различных кислот и солей);

- перемещение жидкостей и взвешенных твердых частиц (катализаторов), приводящее к кавитационным явлениям и коррозионно-эрозионным разрушениям;

- наличие сварных швов, механических нагрузок (обычно циклического характера), применение разнородных металлов, вызывающее высокие внутренние напряжения и в результате – коррозию сталей под напряжением;
- наличие хлористых и сернистых соединений совместно с водяным паром, что может привести к общей (равномерной), питтинговой и язвенной коррозии;
- применение различных реагентов (щелочей, кислот, фенолов и др.), вызывающее различные формы общего и локального коррозионного разрушения;
- закоксовывание аппаратуры и трубопроводов, приводящее к местным разрушениям;
- использование оборотной воды с повышенной агрессивностью, обуславливающее питтинговое и язвенное коррозионное разрушение;
- наличие газовых сред с высоким содержанием свободного водорода, что при повышенных температурах может привести к водородной коррозии.

Таблица 8.1

**Скорость коррозии металлических материалов
для нефтеперерабатывающего оборудования, мм/год**

| Характеристика материалов | I класс | II класс | III класс |
|---|--------------|-------------|-------------|
| Полностью пригодные | $\leq 0,015$ | $\leq 0,12$ | $\leq 0,23$ |
| Ограниченно пригодные | $\leq 0,150$ | $\leq 0,30$ | $\leq 0,75$ |
| Пригодные для кратковременного применения | $\leq 0,25$ | $\leq 0,50$ | $\leq 1,40$ |
| Непригодные | $> 0,250$ | $> 0,50$ | $> 1,4$ |

Примечание. К металлам I класса относятся титан, сплавы типа хастеллой и др.; к металлам II класса – алюминиевые сплавы, монель-металл, медно-никелевые бронзы, никельхромовые сплавы, высоколегированные стали; к металлам III класса – углеродистые и низколегированные стали, латуни.

Принятая по ГОСТ классификация материалов по их коррозионной стойкости может применяться только для толстостенной аппаратуры, так как она не учитывает стоимости и дефицитности материалов, а также специфики изготовления этого оборудования. Более удачной следует считать систему, представленную в табл. 8.1.

При разработке противокоррозионных мероприятий следует учитывать особенности коррозионных разрушений аппаратуры и экономически приемлемые сроки эксплуатации оборудования НПЗ. Обычно принимаются следующие сроки:

– 5 лет – для трубопроводов из углеродистой стали, трубных пучков и трубных решеток в теплообменниках из углеродистой стали, для арматуры и элементов проточной части насосов;

– 10 лет – для трубопроводов из сплавов и высоколегированных сталей, внутренних съемных элементов в реакторах и сосудах, для печных змеевиков, корпусов насосов, трубных пучков и трубных решеток в теплообменниках из цветных сплавов и высоколегированных сталей, для кожухов теплообменников низкого давления;

– 20 лет – для реакторов и сосудов высокого давления, ректификационных колонн и кожухов теплообменников высокого давления.

В табл. 8.2 представлены рекомендации по материальному оформлению оборудования и трубопроводов основных технологических установок нефтеперерабатывающих заводов.

8.2. Коррозия установок электрообессоливания и электрообезвоживания нефти (ЭЛОУ)

Основной агрессивной средой на ЭЛОУ является отстой, состав которого представляет собой деэмульгированную из нефти пластовую воду, в различной пропорции разбавленную пресной водой. Агрессивность этих вод увеличивается с уменьшением pH , повышением температуры и содержания кислорода.

Опыт эксплуатации ЭЛОУ выявил разъедание подогревателей сырой нефти. У них наиболее уязвимы трубки пучков, срок службы которых составляет от 1,5 до 3,0 года и зависит от применяемого деэмульгатора, причем теплообменники типа «труба в трубе» имеют больший срок службы благодаря более толстым стенкам теплопередающей поверхности. Возможен также выход из строя подогревателей из-за язвенной коррозии под воздействием греющего пара [2].

Таблица 8.2

Рекомендации по материальному оформлению оборудования НПЗ

| Виды оборудования | АТ, АВТ | Термический крекинг | Каталитический крекинг | Коксовое замедление | Кат. реформинг и производство ароматики | Фенольная очистка масел |
|--|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Массообменное оборудование. Ректификационные колонны: - корпус - тарелки Стабилизаторы Вакуумные колонны Отпарные колонны Экстракционные колонны Скрубберы Абсорберы Теплообменное оборудование. Конденсаторы холодильники: - корпус - трубки | 16ГС+08X13 НЛС | НЛС+08X13 | УС+08X13 | УС+08X13 | — | — |
| | ММ, 0X13 | 0X13 | 0X13 | 08X13 | — | — |
| | УС | УС | — | УС+0X13 | — | УС |
| | УС+0X13 | — | — | — | — | УС |
| | УС+0X13 | — | УС | — | — | — |
| | — | — | — | — | УС | — |
| | — | — | — | УС | — | УС |
| | — | — | — | УС | — | — |
| | УС+ММ | — | УС | — | УС | УС+10-18 |
| | ЛОМш | — | ЛОМш | — | ЛОМш | 08X18Н10Т |
| Холодильники: - корпус - трубки Теплообменники: - корпус - трубки Рибойлеры: - корпус - трубки Реакторное оборудование. Реакторы Испарители Регенераторы | УС ЛОМш | — — | УС ЛОМш | — — | — ЛОМш | УС ЛОМш |
| | НЛС | УС | УС | УС | НЛС, 12ХМ+0X13 | УС+18-10 |
| | 15X5M | X5M | 15X5M | 15X5M | 15X5M | 08X18Н10Т |
| | — | — | — | УС | — | — |
| | — | X5M | X5M | X5M | — | — |
| | — | 12MX+0X13 | НЛС+ТБ | 12MX+0X13 | 12ХМ+ТБ | — |
| | — | НЛС+0X13 | — | — | — | — |
| | — | — | НЛС+ТБ | — | — | — |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| Печи. Трубки радиантные Трубки конвекционные | — | X5M | X5M | — | — | — |
| | — | X5M | — | — | — | — |

| | | | | | | |
|--|------------------|----------------|---------------|-------------|-------------|--------------|
| Емкостное оборудование. Отстойники Сепараторы Емкости | УС УС+ТБ — | УС — НЛС | — НЛС — | — — — | — — — | — УС — |
|--|------------------|----------------|---------------|-------------|-------------|--------------|

Примечание: УС – углеродистые конструкционные стали (Ст. 3, Ст. 20 и др.); НЛС – низколегированные стали (16ГС и 09Г2С); ММ – монель-металл (сплав НМЖМц-28-2,5-1,5); ТБ – торкретбетон; ЛОМш – латунь ЛОМш 70-1-0,06 или ЛОМш 77-1-0,06.

Электродегидраторы заметно корродируют в нижней части. Днище и нижние пояса подвергаются язвенному и точечному разрушению со скоростью роста язв 0,5-1,0 мм/год, что и определяет величину прибавки на коррозию. Сборники нефти не подвергаются существенной коррозии. Емкости для сбора сточных вод корродируют со скоростью 0,7-1,0 мм/год в условиях беспрепятственного контакта зеркала воды с атмосферным воздухом. Трубопроводы для сброса сточных вод из отстойников и электродегидраторов разрушаются в течение 1,5-2,0 лет. Трубопроводы самотечной или низконапорной канализации, отводящие сточные воды на очистные станции и к поглощающим скважинам, служат 2,0-5,0 лет.

В резервуарах наибольшему коррозионному разрушению подвергается верхняя газовоздушная зона – кровля и верхние пояса. Конденсирующаяся на их поверхности пленка влаги насыщается кислородом воздуха, выделяющимися из нефти H_2S и CO_2 и вызывает коррозию до 1,5 мм/год. Оборудование резервуаров кровлями и верхними поясами из алюминиевого сплава АМг позволит увеличить срок безремонтной службы резервуаров до 10-15 лет вместо 3-5 в настоящее время. Это также предотвратит возможность взрыва (из-за пирофорности сульфида железа) в среде газов, собирающихся над нефтью.

Сильно корродируют днища, которые подвергаются воздействию агрессивного отстоя, содержащего сернистые соединения и кислород. Разрушение усиливается в результате контакта с приобретающими катодные функции продуктами коррозии, падающими сверху. В практике отмечены случаи разрушения днищ резервуаров коррозион-

ными язвами, глубина которых за один-два года эксплуатации достигает 2,0 мм, а за пять-шесть лет – 4,0-5,0 мм. Более сильная коррозия резервуаров для обессоленной нефти, чем для сырой, объясняется более высокой температурой обессоленной нефти [2].

Одним из мероприятий по защите от коррозии оборудования ЭЛОУ является исключение контакта сточных вод и отстоев с воздухом, что достигается применением закрытой и полужакрытой систем. Коррозию отстойников и электродегидраторов из углеродистой стали предотвращают, используя протекторную защиту или нанесение на поверхность нижней части торкрет-бетонных, бензопароводостойких лакокрасочных покрытий и др. Покрытия наносят на полтора метра выше максимальной отметки зеркала раздела нефтяной и водной фаз.

Использование для транспортировки сточных вод ЭЛОУ труб из черных металлов без специальных защитных мероприятий допустимо при условии добавки на коррозию не менее 6,0 мм к расчетной толщине стенки.

Для предотвращения коррозии кожухотрубчатых теплообменников целесообразно заменить трубные пучки из углеродистой стали латунными. Для снижения скорости коррозии рекомендуется вводить в нефть до поступления на ЭЛОУ щелочные растворы концентрацией 1,5-3,0% в количестве 50 г на 1 т нефти. В табл. П.2 приложения представлены рекомендуемые РТМ значения скорости коррозии $K_{\text{л}}$ (мм/год) и виды разрушения некоторых аппаратов [56].

8.3. Опыт эксплуатации протекторной защиты нефтяных резервуаров

В нефтяной промышленности используется большое количество стальных вертикальных резервуаров различной вместимости для хранения и обработки нефти и нефтепродуктов. Функционирующий резервуарный парк имеет общую массу около пяти миллионов тонн металла [44]. Срок службы резервуаров зависит от типа хранимого продукта и колеблется от 15 лет для подготовленной нефти и бензина до

1 года и менее (отдельные элементы резервуара) для высокосернистых обводненных нефтей, содержащих углекислый газ.

В последние годы наблюдается явная тенденция к возрастанию обводненности нефти. При хранении нефти в резервуарах вода, содержащая растворимые соли, находится в нижней части резервуара и является электролитической средой. Скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей в пластовых и подтоварных водах, по данным разных авторов, колеблется от 0,1 до 4,0 мм/г.

Опыт эксплуатации резервуарных парков показал, что наиболее интенсивному износу подвергаются днище и нижние пояса корпуса, работающие в контакте с подтоварной водой, и кровля. Скорость коррозионного разрушения столь значительна, что в настоящее время без защиты от коррозии резервуары не должны приниматься в эксплуатацию.

Для борьбы с коррозией применяются различные методы: обработка среды, нанесение защитных покрытий и (в электролитической среде) электрохимическая защита [37].

Авторы в течение ряда лет занимаются изучением проблемы защиты нефтяных резервуаров от коррозии в подтоварной воде, внедрением одного из видов электрохимической, а именно протекторной, защиты резервуаров в различных НГДУ. Протекторная защита проста, надежна в эксплуатации, не требует дополнительных капитальных вложений и средств контроля и автоматики.

Протекторная защита заключается в создании гальванической пары «стальное днище и нижние пояса (катод) – протектор (анод)». При электрохимическом взаимодействии происходит разрушение анода, а скорость коррозии катода существенно снижается, и теоретически коррозия может полностью прекратиться.

Материал протектора должен быть более электроотрицательным по отношению к защищаемой поверхности. Для изготовления протекторов могут использоваться магний, цинк, алюминий их сплавы.

Наиболее эффективными материалами, отвечающими вышеперечисленным требованиям, являются алюминий и магний, причем по величине создаваемой электродвижущей силы предпочтение следует отдать магнию. Вместе с тем магний характеризуется несколько повышенной скоростью растворения по сравнению с алюминием. На поверхности алюминия образуется плотный слой окислов, снижающий эффективность работы протектора, влияние которого уменьшается с возрастанием минерализации воды.

Следовательно, материал протектора выбирается в зависимости от общей минерализации подтоварной воды, и опыт эксплуатации свидетельствует, что при минерализации более 40 г/л следует использовать алюминиевые протекторы.

Промышленность выпускает протекторы, изготавливаемые литьем в формы, которые применяются для защиты резервуаров: ПМР-5, ПМР-10, ПМР-20, АП-20, ПОКА-20 и др. Форма протекторов может быть компактной и протяженной (стержневой).

Выбор конструкции и типоразмера протекторов производится с учетом обеспечения:

- 1) требуемого срока службы протекторной защиты;
- 2) оптимальной зоны защитного действия протекторов;
- 3) удобства и простоты монтажа, демонтажа и возобновления;
- 4) простоты изготовления на металлургических заводах.

В условиях рыночной экономики большое значение имеет стоимость протекторных сплавов. Авторы наработали значительный опыт по защите нефтяных резервуаров протекторами на основе вторичного алюминия, параметры которых не уступают промышленным, а стоимость гораздо ниже.

К настоящему времени освоено полупромышленное производство протекторов из вторичного алюминия: компактных ИМС-10 и ИМС-14, протяженных АПП-6 и АПП-9. Структура и свойства материалов, а следовательно, и эксплуатационные характеристики определяются наличием легирующих элементов и присадок.

На днище резервуара протекторы рекомендуется располагать по концентрическим окружностям. Для защиты могут использоваться как компактные, так и протяженные протекторы [45], а на боковых стенках при необходимости следует применять протяженные протекторы, которые следует ориентировать вдоль образующих.

Зона защитного действия протекторов определяется материалом протекторов, минерализацией и уровнем подтоварной воды, наличием и свойствами защитного покрытия.

Защитное покрытие может быть сплошным или местным из полимерных материалов на различной основе. Технология нанесения защитного покрытия, способ подготовки поверхности, а также количество слоев и состав наносимого материала определяются в каждом конкретном случае. Наиболее часто подготовка поверхности заключается в зачистке до металлического блеска с обработкой преобразователями ржавчины. Покрытие обычно наносится в 2-3 слоя с предварительным отгрунтовыванием.

Крепление протекторов выполняется сваркой или с помощью резьбовых соединений в зависимости от их конструкции. Важным моментом является обеспечение надежного электрического контакта.

Контроль за работой протекторной защиты осуществляется путем замеров на контрольных протекторах, выводы от которых монтируются снаружи резервуара.

По разработкам авторов была осуществлена протекторная защита резервуаров различной вместимости (от 1000 до 20000 м³) для хранения и обработки нефти на Новокуйбышевском НПЗ, НГДУ «Бузулукнефть», «Бугурусланнефть», «Сорочинскнефть», «Южоренбургнефть», входящих в состав АО «Оренбургнефтегаз» в НГДУ «Арланнефть», «Туймазанефть» и «Уфанефть», АО «Башнефть». Большая работа по внедрению протекторной защиты проводилась на нефтегазодобывающих предприятиях Тюменской области. В настоящее время эксплуатируется более 40 резервуаров, оснащенных протекторной защитой по проектам авторов.

Защищенные резервуары имеют различное технологическое назначение: товарные, буферные и водяные с различным уровнем подтоварной воды (от 0,5 до 9,0 м). Минерализация подтоварных вод колеблется от 10 до 300 г/л.

При защите от коррозии товарных резервуаров, подтоварная вода в которых имеет незначительную минерализацию, а водяная подушка не превышает 0,5 м, можно рекомендовать к использованию магниевые протекторы ПМР-20. Для защиты днища буферных и водяных резервуаров с подтоварной водой высокой минерализации и уровнем от 3 до 9 м следует применять алюминиевые протекторы АП-20 или протекторы из вторичных алюминиевых сплавов ИМС-10 и ИМС-14. Количество протекторов на днище зависит от вместимости резервуара и степени минерализации воды. Для защиты стенок рекомендуется использовать стержневые протекторы, которые располагаются в несколько ярусов по образующим. Промышленность такие протекторы из чистого алюминия не выпускает, поэтому авторы могут рекомендовать в качестве материала вторичные алюминиевые сплавы.

Для повышения надежности и долговечности протекторной защиты с одновременной экономией протекторных материалов следует дополнительно использовать защитные покрытия, которые могут быть сплошными или местными.

К защитным покрытиям предъявляются следующие требования: хорошая адгезия к поверхности, беспористость, химическая стойкость в условиях эксплуатации и достаточная механическая прочность. Материал покрытия должен обладать достаточно высоким электрическим сопротивлением. Большое значение имеют технологические свойства материалов, применяемых в качестве покрытий: вязкость, жизнеспособность и т.д.

При необходимости между протектором и поверхностью резервуара могут устанавливаться дополнительные прокладки из пленочных диэлектрических материалов.

8.4. Установки АТ и АВТ

Основными видами коррозии на установках АВТ являются щелочная хрупкость аустенитных сталей, коррозия под воздействием нафтенных кислот, сероводородная и хлористоводородная коррозия.

Примерное материальное оформление типовой установки для первичной переработки составлено с учетом оптимальных процессов обезвоживания, обессоливания и защелачивания нефти, понижающих коррозионную активность рабочих сред. При этом светлые нефтепродукты (бензин, керосин, дизельное топливо) получают при атмосферном давлении. Тяжелый остаток (мазут) подвергается высокотемпературной перегонке при пониженном давлении. В таких установках в основном отмечается высокотемпературная сероводородная коррозия [2, 30].

Для удаления сероводорода из головных продуктов колонн после их конденсации и охлаждения производится защелачивание. Защелаченный бензин и лигроин дополнительно охлаждаются в водяных холодильниках. Выщелачивающие колонны и инжекторы изготавливают из углеродистой стали с прибавками на коррозию 3,0-4,0 мм.

Ректификационные продуктовые колонны для установок большой производительности изготавливают из следующих материалов:

- верхние тарелки, на которых температура может устанавливаться ниже точки росы, выполняются из монель-металла, верхнее днище и примыкающая к нему часть корпуса в зоне верхних тарелок – из биметалла с плакировкой монелем НМЖМц-28-2,5-1,5;
- остальная часть корпуса – из биметалла с плакировкой сталью 08Х13. Основным металлом в этих случаях – углеродистая либо низколегированная сталь 16ГС или 09Г2С, в зависимости от температурных условий и технико-экономических факторов (оптимальное решение должно учитывать повышенную прочность хладостойких сталей 16ГС и 09Г2С и более низкую стоимость углеродистых сталей);

– полотнища и клапаны ректификационных тарелок этой части колонны изготавливаются из стали 08X13. При переработке нефтей с высоким содержанием нафтенных кислот плакировка корпуса и тарелок выполняется из стали типа 12X17H13M3.

Отпарная колонна имеет температуру 250-360 °С. Под действием пара происходит дополнительное разложение сернистых соединений с образованием сероводорода. Изготавливается целиком из биметалла с плакирующим слоем из стали 08X13 и с тарелками из этой же стали. В табл. П.3 приложения представлены рекомендуемые РТМ данные по материальному оформлению аппаратов колонного типа и сведения о скорости коррозии [56].

Сырьевые теплообменники кожухотрубчатого типа изготавливаются с корпусами из углеродистой (или низколегированной стали) с прибавкой на коррозию 3,0 мм. Трубный пучок выполняется с решетками из стали 15X5М, а тонкостенные (2,0-2,5 мм) трубы – из стали 12X8. Переход (по необходимости) на трубы из стали 15X5М сопровождается примерно двукратным сокращением срока службы трубного пучка.

Головные кожухотрубчатые конденсаторы-холодильники изготавливаются с корпусом из биметалла (углеродистая сталь + монель-металл) и трубными пучками из латуни ЛОМш 70-1-0,06 или ЛАМш 77-1-0,06. Следующие по схеме конденсаторы-холодильники выполняются с трубными пучками из латуней, но с корпусом из углеродистой стали. Такие аппараты могут работать при замене трубных пучков каждые 1-2 года (при использовании для охлаждения оборотной воды).

Газосепараторы изготавливаются из углеродистой стали и защищаются армированным торкрет-бетонным покрытием.

В трубчатой печи трубы конвекционной камеры выполняются из углеродистой стали, а радиантной секции – из стали 15X5М. В

табл. П.4 и П.5 приложения представлены рекомендуемые РТМ материалы и скорости коррозии [56].

Отстойники изготавливаются из углеродистых сталей с прибавкой на коррозию 3,0-4,0 мм.

Шлемовые трубы – передаточные линии от предварительного эвапоратора и атмосферной колонны к соответствующим конденсаторам-холодильникам изготавливают из углеродистых сталей с большой прибавкой на коррозию. Толщина стенок труб 10,0-12,0 мм позволяет обеспечить срок службы не менее 5 лет.

Трансферные линии выполняются на участках от печей к колоннам из коррозионно-стойкой в сероводородсодержащих горячих газах стали 15Х5М. При дополнении установки АТ вакуумным блоком бензин из эвапорационной колонны поступает в специальную колонну-стабилизатор, где отделяются легкие углеводороды и H_2S . Работающая при давлении 1,6 МПа и температуре 200 °С колонна-стабилизатор выполняется из углеродистых и низколегированных сталей с прибавкой на коррозию 6,0 мм.

Вакуумная колонна производится из биметалла с обкладкой из стали 08Х13, тарелки – из стали 08Х13.

Колонны вторичной перегонки стабилизированного бензина работают при избыточном давлении 0,6 МПа и температурах не более 200 °С. Они перерабатывают сырье, уже подвергнутое на предшествующих стадиях нагреву, при котором выделяется H_2S . Эти колонны изготавливают из углеродистых и низколегированных сталей с прибавкой на коррозию 3,0 мм.

Кипятильники отпарной колонны и колонны вторичной перегонки выполняются с пучками из углеродистой стали. Применение труб из сталей 15Х5М, 12Х8 может вызываться требованиями теплостойкости металла при работе высокотемпературных кипятильников.

Трубопровод для подачи мазута с температурой 420 °С из вакуумной печи в вакуумную колонну (мазут особо агрессивен по отно-

шению к сернистым соединениям) изготавливают из биметалла с плакировкой из стали 08X13.

В пусковой период, когда возможны отклонения от технологического процесса, во время остановок и пропаривания аппаратуры на колонны и другое оборудование АВТ могут воздействовать горячие водные растворы хлоридов. По этой причине не рекомендуется заменять сталь 08X13 на аустенитную сталь 08X18Н10Т, которая подвержена хлоридному растрескиванию в этих условиях.

8.5. Установки гидроочистки

Борьба с коррозией оборудования установок гидроочистки, каталитического риформинга и гидрокрекинга осложняется наличием специфичных факторов. Так, например, для реакторов этими факторами являются:

- 1) присутствие катализатора при высоких температурах;
- 2) загрязнение катализатора частицами продуктов коррозии;
- 3) формирование политионовых и сернистых кислот при охлаждении аппаратуры после окончания цикла регенерации в результате реакций между SO_2 , конденсирующейся из паров воды и остатками неокисленных сульфидов и сероводорода;
- 4) наводораживание с последующим обезуглероживанием и потерей прочности материала корпусов сосудов и внутренних устройств вследствие высоких температуры и давления богатой водородом рабочей смеси.

Во избежание наводораживания, предотвращения высокотемпературной сероводородной коррозии и обеспечения теплостойкости аппаратуры ее изготавливают из хромоникелевых сталей типа 18-10.

Для исключения межкристаллитного коррозионного растрескивания трубопроводов, теплообменников, печных труб их систематически продувают азотом после регенерации, промывают щелочным раствором или изготавливают их из стали с легированием стабилизирующими добавками (титан, ниобий, молибден) [29, 32, 33].

Для аппаратуры установок гидроочистки применяют следующие материалы [2]. Корпуса реакторов изготавливают из углеродистой или хромомолибденовой стали с внутренней торкрет-бетонной футеровкой. Тем самым корпус предохраняется от нагрева выше 220-240 °С, за счет чего обеспечивается стойкость металла к водородной коррозии. Корпус может быть изготовлен из биметалла 12МХ+08Х18Н10Т или 12МХ+08Х13. Штуцеры производят из теплостойких сталей 12МХ, панцирную сетку, шпильки и шайбы – из стали с 13% хрома, внутренние элементы – из стали 08Х18Н10Т. Корпус стабилизационной колонны выполняется из двухслойной стали ВСтЗсп + 08Х13, детали тарелок – из стали 08Х13, крепежные детали – из сталей 20Х13, 12Х13.

Продуктовый змеевик конвекционной камеры печи изготавливается из стали 12Х8ВФ, а радиантной камеры – из стали 08Х18Н10Т после стабилизирующего отжига. Змеевики печей подвергаются воздействию газосырьевой смеси: 80-84% нефтепродукта (включающего до 3% серы) и 16-20% газа (из них около 40% водорода, 60% углеводородов и 0,4% сероводорода) при давлении 6,0 МПа и температуре 320-360 °С на входе и 380-425 °С на выходе. Температура стенок при этом составляет 475-500 °С.

Сырьевые кожухотрубчатые теплообменные аппараты изготавливаются с трубными пучками из стали 08Х18Н10Т, корпусами и распределительными камерами – из биметалла 12МХ + 08Х18Н10Т и подвижными и неподвижными трубными решетками – из стали 08Х18Н10Т. Эти аппараты во время работы подвергаются воздействию нагреваемой газосырьевой смеси с температурой от 50 до 370 °С и давлением до 6,0 МПа, содержащей сернистые соединения в различных формах, в том числе до 0,4% H_2S .

Кожухотрубчатый теплообменник нагреваемого стабилизированного дизельного топлива выполняется с кожухом и распределительной камерой из углеродистой или низколегированной стали с прибавкой на коррозию до 6,0 мм, трубами и решетками – из стали 15Х5М.

Все остальные аппараты, подвергающиеся воздействию безводных сред, содержащих сероводород, при температуре до 200 °С включительно выполняются из углеродистой или низколегированной стали. При возникновении электрохимической коррозии в результате образования водной фазы (за счет конденсации воды из продукта) предусматривается прибавка на коррозию до 6,0 мм и применение цветных металлов и сплавов.

Продуктопроводы для сырья выполняются из углеродистых сталей и используются при температурах менее 200 °С.

В интервале температур 200-370 °С применяют трубы из хромистых сталей с 5, 8 и 13% хрома. При концентрации сероводорода в газе более 0,1 г/л и температурах выше 370 °С трубопроводы изготавливают из стали 08X18H10T.

8.6. Установки платформинга

Материальное оформление оборудования реакторных блоков гидроочистки, риформинга и стабилизации катализата установки платформинга аналогично разработанному для установок гидроформинга в связи с идентичностью рабочих условий и сред [2].

Таблица 8.3

Условия применения разных сталей в растворах ДЭГ

| Концентрация ДЭГ, % | Температура раствора | | | | | | | | Температура кипения | |
|------------------------|----------------------|---|------|---|-------|---|-------|---|------------------------|---|
| | 20°С | | 60°С | | 100°С | | 135°С | | | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| До 10 | У | У | У | В | У | Н | - | - | У | У |
| 30-70 | У | У | У | У | В | В | - | - | У | В |
| 80-90 | У | У | У | У | У | У | В | В | У | У |
| 93-98 | У | У | У | У | У | У | У | У | У | У |

Примечание. 1 – стали для толстостенного оборудования; 2 – стали для тонкостенного оборудования; У – углеродистые стали; Н – сталь марки 08X13; В – сталь марок 08X18H10T.

Наибольшей агрессивностью обладают 30-80%-ные растворы ДЭГ при 100-120 °С. В концентрированных растворах ДЭГ коррозия ускоряется при температурах выше 165 °С. В настоящее время составлена таблица условий применения сталей в растворах ДЭГ (табл. 8.3). Из табл. 8.3 следует, что в 30-90% растворах ДЭГ при 100 °С коррозионно-стойкими являются только нержавеющие стали типа 08Х13 и 08Х18Н10Т. Коррозионная стойкость тонкостенного оборудования в разбавленных (до 10%) растворах ДЭГ при 60 °С, в 10-90%-ных растворах при 100 °С и в 30-90%-ных растворах при температурах кипения также обеспечивается применением сталей типа 08Х13 и 08Х18Н10Т [2, 26].

Присутствие кислорода воздуха увеличивает скорость коррозии в паровой фазе в 25 раз, а в жидкой – в два раза. Удалив кислород воздуха из 60-90%-ных растворов ДЭГ, можно применять в них углеродистую сталь при 100 °С.

Одним из путей защиты от коррозии является применение ингибиторов в растворах ДЭГ. В качестве ингибиторов могут быть использованы гидрофосфат натрия и амины. Эффективность ингибирующего действия аминов составляет 94-99%. Для ликвидации коррозии в жидкой фазе 60%-ного раствора ДЭГ достаточно ввести в раствор 5 г/л пассивирующего сталь в этой среде моноэтаноламина (МЭА), 10 г/л диэтаноламина (ДЭА), 80 г/л триэтаноламина (ТЭА). В паровой фазе коррозию устранить значительно сложнее. Так, в паровой фазе 60%-ного раствора ДЭГ при 100 °С для устранения коррозии необходимо добавить в раствор 40 г/л МЭА, 700 г/л ДЭА.

Наиболее сильной коррозии подвергаются насосы, подогреватели, соприкасающиеся с водными растворами ДЭГ. Разрушения носят язвенный характер, глубина язв достигает 3,0 мм в местах развальцовок труб в теплообменниках и вблизи перегородок. Проведенные исследования показали, что защиту от коррозии оборудования, контактирующего с растворами ДЭГ, можно осуществить путем примене-

ния вместо углеродистой стали 08X13 или 08X18H10T или введением ингибиторов. Удаление кислорода из системы установок может быть дополнительным мероприятием по снижению скорости коррозии в растворах ДЭГ.

На основе опыта эксплуатации оборудования для установок платформинга рекомендуются следующие материалы.

Корпуса экстракционной, отпарной и атмосферно-вакуумной колонн следует изготавливать из углеродистых сталей с добавкой на коррозию 3,0-4,0 мм, крепежные детали – из стали 08X13, 12X13. Материал ректификационных тарелок выбирается в зависимости от их конструкции. Корпуса емкостей, теплообменника «ДЭГ – вода», промежуточного подогревателя колонн изготавливают из углеродистых сталей с прибавкой на коррозию 3,0-4,0 мм.

Материалы для трубок при использовании ингибиторов (например МЭА) – сталь 10 или 20; без ингибитора – сталь 08X18H10T. Трубные пучки конденсаторов-холодильников, средой которых являются растворы ДЭГ, целесообразно выполнять из латуни.

Колонны, емкости, сепараторы, теплообменники блоков подготовки, экстракции и вторичной ректификации производятся из углеродистых сталей. Материалы для трубопроводов установки платформинга выбираются из тех же соображений, что и для гидроочистки.

8.7. Каталитический крекинг

Оборудование реакторного и регенераторного отделений подвергается сильному коррозионному разрушению (сероводородной коррозии) и эрозионному износу при трении катализатора о стенку аппарата. Регенератор эксплуатируется в более жестких условиях, так как температура регенерации (593-677 °С) выше температуры при крекинге нефтяного сырья в реакторе (468-538 °С).

Корпус реактора изготавливают из стали 16ГС (повышенной прочности) с защитой от высокотемпературной сероводородной кор-

розии жаростойкой торкрет-бетонной футеровкой толщиной 200 мм. Для предотвращения истирания футеровка защищается панцирной сеткой из стали 08X13 с бетонной набивкой. Внутренние устройства изготавливают из стали 08X13, 12X13, 20X13 [2].

Циклонные сепараторы реакторов выполняют из углеродистой стали с футеровкой. Корпус регенератора защищается от коррозионно-эрозионного разрушения, так же как и реактор. Для внутренних устройств (циклонные сепараторы, подвески) применяют стали 08X18H10T. Транспортные линии реактора и регенератора выполняют из углеродистых сталей с армированным жаростойким торкрет-бетонным покрытием внутренних поверхностей. Такая же защита принята для газоходов дымовых газов регенератора и выносного циклона.

На стояках реактора и регенератора для регулирования подачи катализатора устанавливается регулирующая арматура. Сильному износу подвергаются даже наплавленные сормайтот уплотнительные кольца седел клапанов.

Печи изготавливаются с трубами из стали с 5% хрома и 0,5% молибдена. Применение легированного материала требует проведения 1-2 раза в год паровыжиг кокса с нагревом до 650 °С.

Колонную аппаратуру отделений ректификации, абсорбции и сепарации продуктов каталитического крекинга (температуры до 475 °С) рекомендуется изготавливать из биметалла с плакировкой из стали 08X13. Тарелки выполняются из стали 08X13.

Аппараты, в которых возможно протекание электрохимической коррозии (газосепараторы, емкости, сепараторы), изготавливаются из углеродистых сталей с добавкой на коррозию 6,0 мм. Нижняя часть корпуса газосепаратора нестабильного бензина, емкости неохлажденных продуктов, корпус емкости вакуумконденсата, на которые действуют водные растворы сероводорода при 40-80 °С, защищаются армированным торкрет-бетонным покрытием толщиной 40-50 мм.

Штуцера в нижней части аппарата облицовываются монель-металлом. Остальные емкости делают из углеродистой стали с добавкой на коррозию 3,0 мм.

В рибойлерах колонн, где температура не превышает 370 °С, применяют трубы из сталей 15Х5М и 12Х8. Трубные пучки конденсационно-холодильного оборудования выполняются из углеродистых сталей или из латуни ЛОМш 70-1-0,06.

8.8. Газофракционирующие установки (ГФУ)

Опасным и часто встречающимся видом коррозии на ГФУ является расслоение и растрескивание сталей, вызванное наводороживанием. В большей степени расслоению подвержены пропановые аппараты из углеродистых или низколегированных сталей.

Наиболее целесообразно очищать сырье от сероводорода. При технологической невозможности или нецелесообразности очистки сырья ГФУ аппараты изготавливают из биметалла (углеродистая сталь + 08Х13), применяют покрытия на основе эпоксидных смол (ЭД-20, Э-40) или торкрет-бетонные футеровки. Условия эксплуатации остальных (не подверженных водородному разрушению металла) элементов оборудования ГФУ позволяют применять углеродистые или низколегированные стали в зависимости от прочности хладостойкости последних.

8.9. Фенольная очистка масел

Особенно значительному разрушению подвергается аппаратура под действием экстрактного раствора с температурой выше 150 °С, азетропного раствора (10-12% фенола + 88-90% воды) при температуре выше 50 °С и горячих фенольных вод, которые обладают наибольшей агрессивностью [2].

Углеродистая сталь в сухом горячем феноле подвержена язвенному разъеданию, а разрушения в водных растворах фенола имеют

характер, близкий к равномерному. Для сталей с 5-12% хрома в фенольных водах характерна точечная коррозия. Легирование хромоникелевой стали типа 18-10 молибденом надежно предотвращает ее коррозию в этих средах. Однако эти материалы достаточно стойки и без легирования молибденом.

Трубные печи для теплообменного и холодильного оборудования в ряде случаев целесообразно изготавливать из стали 08X18H10T, принимая во внимание малую толщину труб для кожухотрубных аппаратов (2,0-2,5 мм), а также агрессивность оборотной охлаждающей воды.

Продуктовые змеевики печи для нагрева рафинадного раствора (80% масла + 20% фенола) до 280 °С рекомендуется делать из углеродистой стали 20. Змеевики для печей нагрева более агрессивного экстрактного раствора (89% фенола + 11% экстрагируемых веществ) до 290-350 °С выполняют из стали 15X5M.

Наиболее агрессивные среды на установке перемещаются самотеком (скорость движения среды значительно влияет на скорость коррозии). Элементы проточной части насосов, работающих в помещениях с температурой +5 °С, можно изготавливать из углеродистой стали или чугуна. Насос, перекачивающий агрессивную фенольную воду, рекомендуется делать из стали 08X18H10T.

При наличии фенола в воде до температуры 300 °С применяются сталь ВСтЗсп, сплав типа АМц, при более высоких температурах используется сталь типа 18-10 или титан.

8.10. Основные материалы для производства оборудования НПЗ

8.10.1. Металлы

Металлы подразделяются на две основные группы [1, 4, 33]:

- 1) металлы на основе железа, к которым относятся:
 - а) углеродистые и низколегированные стали, содержащие до 1,0% углерода;
 - б) высоколегированные стали;

в) чугуны – нелегированные и высоколегированные, содержащие более 2,5-2,8% углерода;

2) цветные металлы.

Для изготовления оборудования нефтеперерабатывающих заводов используют главным образом конструкционные углеродистые стали обыкновенного качества и качественные.

Структура и свойства нелегированных сталей определяются, прежде всего, содержанием в них углерода. Влияние остальных примесей (марганца, фосфора, кремния и серы) в допустимых пределах несущественно. При содержании более 0,6-0,8 *Mn*, 0,3-0,35 *Si* и 0,04 *P* эти примеси влияют на механическую прочность. На коррозионную стойкость влияет в основном сера, вызывая межкристаллитную коррозию стали вследствие образования с железом и марганцем сульфидов, выкристаллизовывающихся по границам зерен. При нормальном содержании примесей межкристаллитная коррозия для углеродистых сталей не характерна.

В напряженном состоянии углеродистые стали в некоторых средах, например, в кипящих водных растворах хлоридов, подвержены коррозионному растрескиванию.

Углеродистые стали, содержащие до 0,5% меди, обладают достаточной коррозионной стойкостью на воздухе и в щелочных растворах. Сталь углеродистая обыкновенного качества применяется для изготовления ответственных деталей, например:

- из стали Ст. 1 изготавливают стойки, опоры, шайбы, прокладки, рамы;
- из Ст. 2 – фланцы, заклепки, анкерные болты и пр.;
- из Ст. 3 – шкивы, кулачковые муфты, заглушки, крышки насосов, стойки, кронштейны, корпуса редукторов, а также сварные и штампованные изделия (рамы, каркасы);
- из Ст. 4 – крюки, тяги, серьги, шатуны и др.

Листовой и сортовой прокат стали марок Ст. 1, Ст. 2 применяется для изготовления аппаратуры и деталей оборудования нефтезаводов, работающих под давлением среды не более 1,6 МПа при рабочей температуре стенки от -15 до $+20$ °С, баков под налив, резервуаров, опор небольших вертикальных аппаратов, труб, балок, уголков и другого фасонного проката, предназначенного для изготовления сосудов и их элементов.

Стали марок Ст. 3 и Ст. 4 применяют при давлении до 5,0 МПа и температуре от -30 до $+200$ °С, а после раскисления этих марок – при температуре от -30 до $+400$ °С для изготовления деталей неогневой аппаратуры: реакционных камер, эвапараторов, газосепараторов, корпусов теплообменников, малонагруженных деталей насосов, компрессоров, решеток теплообменников жесткой конструкции.

Из сталей марок Ст. 5, Ст. 6, Ст. 7 изготавливают запорные элементы арматуры, решетки теплообменников с плавающей головкой, работающих в малоагрессивных нефтях и нефтепродуктах. Стали этих марок применяются для изготовления сосудов, работающих при давлении не более 5,0 МПа и температуре стенки от -30 до $+400$ °С.

Качественные конструкционные стали марок 05, 08 и 10 характеризуются высокими пластическими свойствами и применяются для изготовления изделий холодной штамповкой, высадкой и волочением. Из таких сталей изготавливаются листы, ленты, трубы и проволока.

Стали марок 15, 20, 25 идут на изготовление деталей, требующих большой вязкости и не подвергающихся высоким напряжениям. Эти стали применяются для изготовления неогневой аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов [33]:

- реакционных камер;
- эвапараторов;
- ректификационных колонн;
- газосепараторов;
- корпусов теплообменников и других сосудов.

Из сталей указанных марок выполняют сердечники поршней грязевых насосов, оси, соединительные муфты, пальцы крейцкопфов, болты, гайки, винты, шпильки, рычаги, шайбы и т. д.

Стали марок 30 и 35 применяются для изготовления шатунных болтов, валов паровой части насосов поршневых штоков, валов центробежных насосов, болтов, запорных элементов арматуры, решеток теплообменников с плавающей головкой, работающих в неагрессивных нефтях и ее продуктах. В нормализованном состоянии эти стали идут на изготовление крюков, фланцев, а после закалки и высокого отпуска из них выполняют валики, оси, валы центробежных насосов.

Стали марок 40 и 45 применяются для изготовления валов центробежных насосов компрессоров, роторов, штифтов, упорных винтов, скалок насосов, шпонок. Эти стали рекомендуются также для крепежных деталей.

Стали марок 50-70 обладают высокой прочностью и высокими упругими свойствами и предназначены для изготовления спиральных пружин пружинных шайб и колец, клапанных пружин.

Применение углеродистой конструкционной стали в нефтеперерабатывающей промышленности ограничено узкой областью ее рабочих температур и низкой коррозионной стойкостью. В связи с этим детали оборудования и аппаратуры, работающие в агрессивных средах, а также при температуре выше 475-500 °С, должны изготавливаться из легированной стали. Согласно правилам Ростехнадзора сосуды, изготавливаемые из низколегированной стали с применением сварки, штамповки или вальцовки, подлежат обязательной термической обработке в случае, когда цилиндрическая часть или днище сосуда в месте сварного стыка имеет толщину более 35 мм, а также если днище аппарата, независимо от толщины стенки, изготовлено холодной штамповкой.

В нефтехимической промышленности стали марок 16ГС, 09Г2С, 10Г2С1, 12МХ наиболее широко применяются для изготовления аппаратуры и сосудов, работающих под давлением и при температуре от -70 до +475 °С. Сталь 12МХ, например, применяется для произ-

водства аппаратуры, работающей при высоком давлении и температуре до 560 °С: реакционных камер, труб печей и горячих коммуникационных линий высокого давления. На установках каталитического риформинга и гидроочистки сталь 12МХ используется для изготовления корпусов аппаратов, днищ, штуцеров, фланцев и других деталей, эксплуатируемых в малоагрессивных средах, когда необходима повышенная теплоустойчивость. В условиях сероводородной коррозии ее применение ограничено температурой 260 °С [7].

Сталь 12МХ широко применяется для изготовления оборудования нефтезаводов в качестве основного слоя в двухслойном листовом металле с плакирующим слоем из нержавеющей стали.

Легированные конструкционные стали делятся на качественные и высококачественные. Для обозначения высококачественной стали, содержащей минимальные количества вредных примесей серы и фосфора, в конце условного обозначения марки стали ставится буква А (серы не более 0,03%, фосфора не более 0,035%).

Конструкционные легированные стали подразделяются по прокаливаемости на три группы [33]:

- 1) сталь небольшой прокаливаемости;
- 2) сталь повышенной прокаливаемости;
- 3) сталь высокой прокаливаемости.

Стали марок 15Х, 20Х применяют для изготовления прокаливаемых деталей, например, различных шестерен, валиков, осей, муфт, фланцев и т. д.

Из сталей марок 30Х и 50Х изготавливают шпильки и болты фланцевых соединений.

Из стали 40Х и 50Х выполняют сильно нагруженные валы, штоки насосов и задвижек, высоконагруженные болты и шпильки, валы центробежных насосов, работающих при температуре не выше 450 °С в некоррозионной среде.

Стали марок 40ХФА и 38ХМЮА применяются для изготовления деталей, подвергающихся азотированию, и полумуфт, нагруженных

валов, штоков для насосов, задвижек, нагруженных пружин для насосов, амортизаторов, предохранительных клапанов.

Сталь марки 30ХМ идет на изготовление валов центробежных горячих насосов, осей, болтов, работающих при температуре от -40 до $+525$ °С.

Сталь марки 12ХН2 применяется для изготовления инструмента метчиков, плашек, пальцев крупных компрессоров, валов, соединительных зубчатых муфт, звездочек и т. д.

Стали марок 20ХГС и 30ХГС предназначены для изготовления высоконапряженных крепежных деталей, клапанных пружин, компрессоров, валиков, осей кулачковых соединительных муфт и других деталей нефтезаводского оборудования.

Из высоколегированной стали в настоящее время производят наиболее ответственную нефтезаводскую и нефтехимическую аппаратуру.

Хромистые стали 12Х13 и 20Х18 применяются для изготовления штоков, валов, втулок горячих поршневых и центробежных насосов, уплотнительных колец, арматуры, крепежных и внутренних устройств аппаратуры для переработки горячих агрессивных сернистых нефтей.

Сталь 08Х13 предназначена для изготовления тарелок ректификационных колонн, колпачков и других элементов внутренних устройств аппаратуры, овальных прокладок, работающих в среде сернистого газа, сероводорода при максимальном рабочем давлении 40 МПа и температуре до 540 °С.

Сталь марок 15Х25 и 15Х28 идет на производство корпусов топок, работающих под давлением, насадок для нефтяных форсунок, чехлов термопар и других деталей.

Наиболее широко применяется сталь марок типа 18-10 с содержанием 18% хрома и 10% никеля и с небольшим содержанием углерода (до 0,2%). Эти стали имеют высокую коррозионную стойкость при повышенной прочности и пластичности, хорошую свариваемость.

В нефтезаводской аппаратуре листовой прокат из сталей этих марок идет на изготовление сварной аппаратуры, работающей при температуре до 650 °С, например, регенераторов и реакторов каталитического крекинга. Сталь этих марок применяется для изготовления деталей насосов и арматуры, крепежных деталей внутренних элементов колонн, печных и коммуникационных труб для высокотемпературных линий, а также при переработке наиболее агрессивных сернистых нефтей.

Хромоникелевые стали марок 08X18H10, 08X18H10T, 12X18H10T обладают высокой устойчивостью против коррозии во влажном и сухом диоксиде серы при температуре более 300 °С, в растворах соляной кислоты низкой концентрации (до 3,5%) при комнатной температуре, в сухом хлороводороде при температуре до 250 °С, в серной кислоте низкой концентрации (до 5,0%) и в растворах сульфата алюминия при нормальной температуре.

Недостатком хромоникелевых сталей является их склонность к межкристаллитной коррозии.

Наряду с хромоникелевой сталью для изготовления нефтезаводского оборудования применяют стали более сложного состава. Так, присадки молибдена в хромоникелевую сталь увеличивают ее стойкость к растворам, содержащим ионы хлора, и к неокислительным средам. Молибден снижает склонность стали к межкристаллитной коррозии, однако не устраняет ее полностью, поэтому кроме молибдена вводится титан. Хромоникельмолибденовая сталь 08X17H13M2T применяется для облицовки и изготовления аппаратуры, соприкасающейся со слабой соляной кислотой, сернистой, кипящей фосфорной, муравьиной и уксусной кислотами. Из стали этих марок изготавливают установки сернокислотного алкилирования, детали оборудования каталитических фабрик и т.д.

Для производства оборудования, работающего в средах с пониженной агрессивностью при пониженных температурах, применяют (в целях экономии остродефицитных элементов никеля, молибдена, ниобия) стали с марганцем взамен никеля, с азотом и другими эле-

ментами. Безникелевые стали могут быть рекомендованы для изготовления аппаратуры различных установок.

В условиях работы, требующих высокой окалиностойкости и жаропрочности, применяют высоколегированные стали, содержащие присадки хрома, кремния и алюминия.

Сталь марок 15X5М и 15X5ВФ используется в виде труб и поковок для изготовления фланцев, фитингов и других изделий, применяемых в процессах перегонки и крекинга при переработке сернистых нефтей и нефтепродуктов при температурах до 550 °С.

Термически обработанная сталь 15X5М может использоваться для изготовления змеевиков трубчатых печей, горячих трубопроводов, штуцеров, фитингов, фланцев и ответственных элементов аппаратуры при температурах до 575 °С, а при кратковременном воздействии – до 600 °С.

Стали 12X8 и 12X8ВФ по жаропрочности (до 600 °С) не уступают сталям 15X5М и 15X5ВФ, а по коррозионной стойкости в содержащих серу средах превосходят эту сталь в 2-3 раза.

Сталь 12X8 применяется для труб теплообменного оборудования и конденсаторов-холодильников, работающих при температуре от 40 до 420 °С, сталь 12X8ВФ – для печных и коммуникационных труб, работающих при температуре до 575 °С в агрессивных средах, содержащих серу.

Для работы с сернистыми нефтями при температуре до 600 °С и давлении до 10 МПа используются стали 15X6СМ и 15X7СМ, а при температуре до 700 °С можно рекомендовать сталь марки 12X10С2М.

Сталь марки 15X12Н14В2М применяется при изготовлении крепежных изделий для фланцевых соединений из хромоникелевых сталей на горячих трубопроводах.

Чугун в основном классифицируется по химическому составу и микроструктуре. По химическому составу чугун делится на простой углеродистый и легированный. В зависимости от микроструктуры различают чугун белый, половинчатый, серый, ковкий и высокопрочный с шаровидным графитом.

В нефтепереработке наиболее широко распространен простой углеродистый серый чугун. Чугун марки СЧ 00 применяется для получения отливок малой прочности и простой конфигурации: стоек, контргрузов, опор, подкладок, колпачков ректификационных колонн и других. Чугун марки СЧ 12-28 применяется для изготовления деталей с повышенными требованиями к механической прочности и износу (корпуса фильтров и масленок, нажимные стаканы клапанов, промежуточные сальники, кольца, арматура для печей – шиберы, заслонки, задвижки, дверцы, наружные решетки для конвекционных секций; тарелки ректификационных колонн).

Чугун СЧ 15-32 используется для изготовления направляющих крейцкопфов, двойников, конденсационных горшков, арматуры, фитингов низкого давления (до 1,0 МПа).

Чугун СЧ 18-36 применяется для изготовления втулок, сальников, упорных грундбукс, корпусов коробок редукторов и крейцкопфного сальника, станин плунжерных насосов, шкивов, фундаментных плит и т. д.

Из чугуна СЧ 21-40 и СЧ 24-44 выполняют детали машин, подверженных повышенному износу и напряжению: корпуса задвижек и клапанов, колеса центробежных насосов, головки цилиндров, поршни, втулки для поршневых колец паровых цилиндров и т. д.

Чугуны марок СЧ 28-48, СЧ 32-52, СЧ 35-56, СЧ 38-60 применяются для изготовления особо ответственных деталей компрессоров и насосов.

Высокопрочный чугун ВЧ 45-0, ВЧ 50-1,5, ВЧ 60-2, ВЧ 45-5, ВЧ 40-10 в нефтепереработке используется мало, хотя может быть полноценным заменителем стального литья и поковок. В настоящее время он широко применяется при производстве коленчатых валов двигателей, компрессоров, различных деталей, работающих в условиях повышенной температуры.

Ковкий чугун КЧ 30-6, КЧ 33-8, КЧ 35-10, КЧ 37-12, КЧ 45-6 в нефтехимической промышленности не имеет широкого применения.

Из него изготавливают вентили, краны, задвижки и детали водогазо-проводной арматуры.

Для легирования чугуна применяются те же элементы, что и для легирования сталей. В зависимости от степени легирования различают низколегированный чугун (1-3% легирующих добавок), среднелегированный (3-10%) и высоколегированный (более 10%).

Из низко- и среднелегированных чугунов изготавливают цилиндры высокого давления, рабочие колеса насосов, втулки, однако во многих случаях обеспечить повышенную коррозионную стойкость, ростоустойчивость и жаропрочность эти материалы не могут. Эти свойства обеспечивает высоколегированный чугун.

Высокохромистый чугун Х22Л и Х34Л применяется для изготовления труб, фасонных частей, кранов, вентилей в центробежных насосах для холодной и горячей фосфорной кислоты, в изделиях, от которых требуется повышенная износостойкость при температуре до 550 °С.

Ферросилид С-15 и С-17 обладает высокой коррозионной стойкостью во многих кислотах (азотной, серной, уксусной, фосфорной, лимонной, муравьиной и др.) и в большинстве растворов солей. В щелочах фтористых соединениях ферросилид нестойк. В нефтехимии ферросилид применяется для изготовления фитингов, запорной арматуры и корпусов насосов для перекачки любых растворов серной кислоты в горячем и холодном состоянии, трубопроводов, колонн, арматуры. Для деталей, работающих при воздействии растворов соляной и серной кислот всех концентраций (трубопроводы, насосы, резервуары, арматура), используют антихлор МФ15.

Из группы цветных металлов наиболее широко применяются в нефтяной промышленности медь, алюминий и титан.

На нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах из меди и ее сплавов изготавливают трубки теплообменной аппаратуры, а также некоторую аппаратуру для производства масел и спиртов из нефтяных газов. Для изготовления трубных пучков и досок использу-

ется латунь ЛО-70-1. Трубчатые змеевики, применяемые для обогрева емкостей жирных кислот, а также некоторые аппараты для производства спиртов из нефтяных газов выполняются обычно из красной меди.

Для труб теплообменного оборудования применяется и биметалл: внутренняя часть труб изготавливается из стабилизированной алюминиевой латуни, а наружная часть – из малоуглеродистой стали.

Медь и ее сплавы используются для изготовления подшипников скольжения, различных втулок и т. д.

Из алюминия производят установки для получения жирных кислот. Из алюминия высокой частоты (99,9%) изготавливают колонны, предназначенные для окисления парафина, конденсаторы, резервуары.

Алюминиевые сплавы применяются для производства теплообменной аппаратуры НПЗ. Трубные пучки этих аппаратов обычно выполняют из сплавов марок АМг или АМг2, трубные решетки – из сплава АМг6Т.

Одной из перспективных областей применения алюминиевых сплавов является использование их в конденсаторах воздушного охлаждения.

Из алюминия и его сплавов изготавливаются трубы, применяемые для транспортировки сернистых нефтей и газов. Алюминиевые сплавы используются также при изготовлении нефтеналивных эстакад, бочек и емкостей для хранения авиационного топлива.

Наравне с деформируемыми алюминиевыми сплавами в нефтепереработке и нефтехимии для литой арматуры, фитингов, крышек, вентилях применяются литейные алюминиевые сплавы.

В настоящее время получили широкое распространение титан и его сплавы. Эти материалы целесообразно использовать для производства оборудования, подверженного действию сернистой коррозии и соленых вод. Из титана выполняют теплообменные аппараты, работающие в среде 15%-ного раствора гипохлорита натрия. Титан при-

годен для изготовления форсунок, работающих в морской воде, сеток фильтров, теплообменников для работы в азотной кислоте.

Технический титан марок ВТ–1 и ОТ–4 применяется для изготовления теплообменной аппаратуры НПЗ.

Титан и его сплавы являются весьма перспективным материалом для производства нефтяного оборудования.

8.10.2. Неметаллические материалы

В настоящее время задачу выбора материалов для изготовления той или иной конструкции невозможно решить без использования неметаллов в качестве конструкционных материалов и защитных покрытий. Применение полимерных материалов в химической промышленности в несколько раз увеличивает срок службы оборудования, уменьшает его массу и обеспечивает получение химических продуктов с высокой степенью чистоты [23, 34]. При этом материальные потери от коррозии могут уменьшаться до 30%, сокращаются вынужденные простои оборудования во время ремонта.

При применении неметаллов необходимо учитывать следующее:

- 1) прочность неметаллов значительно более чувствительна к воздействию температуры, времени и рабочей среды, чем прочность металлов;
- 2) термостойкость неметаллических материалов в большинстве случаев ниже термостойкости металлов;
- 3) структура большинства неметаллических материалов формируется в процессе изготовления изделий или покрытий;
- 4) стойкость к воздействию агрессивных сред во многих случаях выше, чем у металлов.

Все неметаллические материалы подразделяются на два класса:

1) материалы органического происхождения (пластмассы, резины, лакокрасочные и углеродистые материалы);

2) материалы неорганического происхождения (цементы, бетоны, стекло, эмали, асбест и пр.).

Основное место среди них по масштабам использования и своей значимости для промышленности занимают пластические массы и композиты на их основе, а также углеродистые материалы.

Большое разнообразие полимерных материалов позволяет в каждом конкретном случае выбрать материал, оптимальный по химической стойкости, технологичности и экономичности. Для обоснованного выбора материалов необходимо знать требования, которым он должен отвечать. Основные из этих требований приведены в табл. 8.4

Таблица 8.4

**Требования к неметаллическим материалам
различных областей применения**

| Область применения | Требования к материалу изделия |
|--|--|
| Трубы, резервуары, ванны, емкости | Малая ползучесть, длительная прочность при сложном напряженном состоянии, химическая стойкость |
| Арматура трубопроводов, детали насосов | Прочность, химическая стойкость, непроницаемость |
| Уплотнения | Малая ползучесть, износостойкость, химическая стойкость, коррозионная инертность |
| Покрывания аппаратуры и труб | Химическая стойкость, износостойкость, непроницаемость |

Перечень некоторых неметаллических материалов, стойких в наиболее распространенных средах нефтеперерабатывающих заводов, представлены в табл. 8.5 [22].

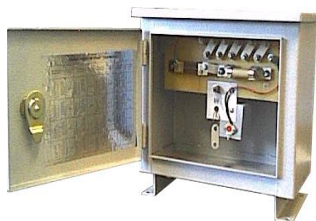
Таблица 8.5

Неметаллические материалы, рекомендуемые для эксплуатации

| Среда | Температура, С | Материалы | Примечания |
|------------------------|----------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Нефть | 20-100 | Фторопласт, пенопласт, кислотоупорная керамика, цемент, бетоны. Полиэфирные и эпоксидные смолы и стеклопластики на их основе | Стойкость зависит от марки смолы |
| Бензин | 20-60 | Поливинилхлорид, фторопласт, асбовинил, фаолит, стекло, графитопласт. Полиэфирные и эпоксидные смолы и стеклопластики на их основе | Графитопласт стойк до температуры кипения бензина |
| Масла минеральные | 20-60 | Полипропилен, полиформальдегид, фторопласт, фаолит, капрон, графитопласт, стекло. Полиэфирные и эпоксидные смолы и стеклопластики на их основе | Стекло стойко до 150 °С |
| Бензол, толуол, ксилол | 20-60 | Полиформальдегид, фаолит, текстолит, стекло, фарфор, пропитанный графит, графитопласт. Эпоксидные смолы и стеклопластики на их основе | В ксилоле коррозионная стойкость ниже, чем в бензине и толуоле |
| Парафин | 20-60 | Полиметилметакрилат, полиформальдегид, фторопласт, фаолит, стекло, фарфор, графитопласт, капрон. | — |
| Фенол | 20-100 | Фторопласт, пентопласт, фарфор, стекло, графитопласт | Графитопласт и стекло стойки до температуры кипения |
| Вода | 20–100 | Полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен, винипласт, фторопласт, поликарбонат, капрон, графитопласт. Эпоксидные, полиэфирные, фенольные смолы и стеклопластики на их основе | При нормальной температуре можно использовать текстолит, полиформальдегид |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------------|--------|---|---|
| Щелочи | 20-100 | Полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен, фторопласт, уголь, природные кислотоупоры. Эпоксидные смолы и стеклопластики на их основе | Концентрация водного раствора до 50% |
| Кислота серная (концентрация до 40%) | 20-100 | Полиэтилен, фторопласт, асбовинил, фаолит, стекло, фарфор, графитопласт, пропитанный графит, винипласт. Полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные смолы и стеклопластики на их основе | Полиэтилен и винипласт стойки до концентрации 60%; фторопласт, стекло и фарфор – до 96% |

При окончательном выборе того или иного материала необходимо учитывать его поведение в условиях длительного воздействия механических нагрузок, а также при совместном воздействии нескольких эксплуатационных факторов.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособие / Н.П. Жук. – 2-е изд., стереотипное. Перепечатка издания 1976. – Москва: ООО ТИД «Альянс», 2006. – 472 с.

2. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. 9. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность / под ред. А.М. Сухотина, А.В. Шрейдера, Ю.И. Арчакова. – Москва: Химия, 1974. – 576 с.

3. Шлугер, М.А. Курс коррозии и защиты металлов: учеб. пособие / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – Москва: Металлургия, 1981. – 215 с.

4. Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры. Коррозионно-стойкие материалы: учеб. пособие / И.Я. Клинов. – Москва: Машиностроение, 1967. – 462 с.

5. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – Москва: Металлургия, 1985. – 88 с.

6. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш. – Москва: Мир, 1990. – 972 с.

7. Мамулова, Н.С. Все о коррозии: справочник / Н.С. Мамулова, А.М. Сухотин, Л.П. Сухотина, Г.М. Флорианович, А.Д. Яковлев. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2000. – 517 с.

8. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов / Т.Е. Цупак; под ред. Т.Е. Цупак. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 172 с.

9. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. – Москва: Химия, 1973. – 263 с.

10. Кузуб, В.С. Анодная защита металлов от коррозии / В.С. Кузуб. – Москва: Химия, 1983. – 182 с.

11. Красноярский, В.В. Электрохимический метод защиты металлов от коррозии / В.В. Красноярский. – Москва: Машгиз, 1961. – 125 с.
12. Решетников, С.М. Ингибиторы коррозии металлов / С.М. Решетников. – Санкт-Петербург: Химия, 1986. – 144 с.
13. Герасименко, А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник / А.А. Герасименко и др. – Москва: Машиностроение, 1987. – 784 с.
14. Бахвалов, Г.Т. Коррозия и защита металлов / Г.Т. Бахвалов, А.В. Турковская. – Москва: Металлургиздат, 1999. – 311 с.
15. Дж. Скалли. Основы учения о коррозии и защите металлов / Дж. Скалли. – Москва: Мир, 1978. – 224 с.
16. Кравцов, В.В. Коррозия конструкционных материалов и способы защиты: учеб. пособие / В.В. Кравцов. – Уфа: Машиностроение, 1982. – 80 с.
17. А.с. №1260761 СССР, МКИ ³ G 01 № 15/08. Способ контроля работоспособности графитонаполненных полимерных покрытий / А.А. Шевченко, Н.Г. Кац, В.П. Стариков, Р.О. Чак (СССР). – № 3751566/31-25; заявл. 13.06.84; опубл. 30.09.86, Бюл. № 36. – 1 с.
18. А.с. №1145277 СССР, МКИ ³ G 01 № 17/00. Устройство для коррозионных испытаний под нагрузкой / В.П. Стариков, А.А. Шевченко, Н.Г. Кац (СССР). – № 3635330/25-28; заявл. 22.08.83; опубл. 15.03.85, Бюл. № 10. – 2 с.
19. А.с. №1322123 СССР, МКИ ³ G 01 № 17/ 00. Приспособление для испытания образцов материалов на чистый изгиб в агрессивной среде (СССР). – № 3871054/25-28; заявл. 25.03.85; опубл. 07.07.87, Бюл. № 25. – 1 с.
20. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: конспект лекций / составители: Н.Г. Кац, В.П. Стариков, С.Н. Парфенова. – Самара: СамГТУ, 2004. – 126 с. – ISBN – 5-7964-0548-9.
21. Химическое сопротивление и защита от коррозии: лаборат. практикум / сост.: В.П. Стариков, Н.Г. Кац, С.Н. Парфенова. – Самара: СамГТУ, 2009. – 84 с. – ISBN – 978-5-7964-1307-4.

22. Парфенова, С.Н. Коррозия и защита металлов: учеб.-метод. пособие / С.Н. Парфенова, В.П. Стариков, Н.Г. Кац. – Самара: СамГТУ, 2007. – 51 с. – ISBN – 978-5-7964-0982-4.

23. Шевченко, А.А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии / А.А. Шевченко. – Москва: Химия, КолосС, 2004. – 248 с. – ISBN 5-9532-0222-9.

24. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – Москва: Физматлит, 2002. – 336 с. – ISBN 5-9221-0246-X.

25. Бурлов, В.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ / В.В. Бурлов, А.И. Алцыбеева, И.В. Парпуц. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. – 248 с.

26. Никитин, А.Ю. Проблемы повышения надежности качества и безопасности оборудования Ярославского НПЗ / А.Ю. Никитин // Материалы отраслевого совещания главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий России и СНГ, 26-30 ноября 2001 г. – Кириши: ЦНИИТЭНефтехим, 2002. – С. 38-42.

27. Земляной, А.В. Обеспечение надежности конструкций нефтеперерабатывающей промышленности / А.В. Земляной // Материалы отраслевого совещания главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий России и СНГ, 7-10 декабря 2003 г. – Москва: Компрессорная и химическая техника, 2004. – С. 15-17.

28. Бурлов, В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных сварных швов нефтеперерабатывающего оборудования, выполненного с плакирующим слоем из стали 08X13 / В.В. Бурлов, Т.П. Парпуц, И.В. Парпуц // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 7. – С. 22-25.

29. Бурлов, В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных сварных швов оборудования и мероприятия по его предотвращению / В.В. Бурлов, Т.П. Парпуц, И.В. Парпуц // Материалы отраслевого совещания главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий России и СНГ, 7-10 декабря 2003 г. – Москва: Компрессорная и химическая техника, 2004. – С. 69-76.

30. Бурлов, В.В. Особенности и виды коррозионных разрушений металла оборудования установок первичной переработки нефти / В.В. Бурлов, И.В. Парпуц // Защита металлов. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 1-6.

31. Бурлов, В.В. Локальные коррозионные поражения оборудования из стали типа Х18Н10Т и аустенитных сварных швов в процессах нефтепереработки / В.В. Бурлов, Т.П. Парпуц, И.В. Парпуц // Вестник Удмурдского университета. Физическая и органическая химия. Химия. – 2005. – № 8. – С. 3-12.

32. Котляревский, В.А. Безопасность резервуаров и трубопроводов / В.А. Котляревский, А.А. Шаталов, Х.М. Ханухов. – Москва: Изд-во «Экономика и информатика», 2000. – С. 555.

33. Шлямнев, А.П. Коррозионно-стойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справочник / А.П. Шлямнев [и др.]. – Москва: Интермет инжиниринг, 2000. – С. 233.

34. Пахомов, В.С. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии / В.С. Пахомов, А.А. Шевченко. – Москва: КолосС, 2009. – С. 444. – ISBN 978-5-98109-078-3.

35. Медведева, М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа / М.Л. Медведева. – Москва: Химия, 2005. – С. 449.

36. Шевченко, А.А. Электрохимический метод определения срока службы полимерного покрытия / А.А. Шевченко, Н.Г. Кац, В.П. Стариков, Р.О. Чак // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1986. – № 1. – С. 49-50.

37. Зиневич, А.М. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии / А.М. Зиневич, В.И. Глазков, В.Г. Котик. – Москва: Недра, 1975. – С. 288.

38. Васильев, С.В. Опыт эксплуатации протекторной защиты нефтяных резервуаров / С.В. Васильев, В.П. Стариков, Н.Г. Кац // Нефтегазовое дело. – 1997. – С. 127-133.

39. Гуляев, А.П. Металловедение: учеб. пособие / А.П. Гуляев. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 1986. – 544 с.

40. Сокол, И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас: справочник / И.Я. Сокол, Е.А. Ульянин, Э.Г. Фельдгандлер. – Москва: Металлургия, 1989. – 400 с.

41. Юхневич, Р. Техника борьбы с коррозией: пер. с польского / Р. Юхневич [др.]; отв. ред. А.М. Сухотин. – Ленинград: Химия, 1980. – 224 с.

42. Рекомендации по протекторной защите днищ стальных резервуаров от коррозии, вызываемой дренаж (подтоварной) водой. – Уфа: Башнефть, 1999. – 24 с.

43. Каспарьянц, К.С. Проектирование обустройства нефтяных месторождений / К.С. Каспарьянц. – Самара: СамВен. – 412 с.

44. Обеспечение качества при строительстве и ремонте вертикальных стальных цилиндрических резервуаров // Безопасность труда в промышленности. – 1996. – № 9. – С. 39-42.

45. РД 39–0147585–93. Инструкция по протекторной защите резервуаров РВС от коррозии. – Уфа-Бугульма, 1993. – 38 с.

46. Неволина, О.А. Оценка эффективности применения протекторной защиты оборудования водоподготовительного тракта с помощью модельных расчетов / О.А. Неволина, В.М. Рудой, Н.Г. Россина // Теплотехника. – 1997. – С. 65-68.

47. Новый справочник химика и технолога: справочник в 7 томах / под общ. ред. чл.-корр. АН СССР Б.П. Никольского. – изд. перераб. и доп. – С. Петербург: Профессионал, 2009.

48. Косачев В.Б. Коррозия металлов / В.Б. Косачев, А.П. Гулидов // Новости теплоснабжения. – 2002. – № 1 (17). – С. 34-39.

49. Сафонов, Л.И. Электрические прямоугольные соединения. Трение и износ в контактных парах / Л.И. Сафонов, А.Л. Сафонов. – 2008. – № 3. – С. 1-6.

50. Доклад на 16-м Всемирном конгрессе по коррозии в Пекине, сентябрь 2005 года. (<http://www.16icc2005.com/>).

51. Руководство для подготовки инспекторов по визуальному и измерительному контролю качества окрасочных работ. – Екатеринбург: ООО «ИД Оригами», 2009. – 202 с. – ISBN 978-5-9901098-1-5.

52. Герасименко, А.А. Защита машин от биоповреждений / А.А. Герасименко. – Москва: Машиностроение, 1984. – 112 с.
53. Дэвид Х. Роуз. Проблема коррозии: как правильно выбрать материал. <http://www.newchemistry.ru>.
54. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: справочное руководство / под. ред. А.М. Сухотина. – Ленинград: Химия 1990. – 399 с.
55. О коррозии оборудования стабилизации и вторичной ректификации бензинов: совет главного механика / Г.А. Аюян, Т.А. Писаренко. – ВНИКТИнефтехимоборудование, 2010. – 4 с.
56. РТМ 26-02-39-84. Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти (ЭЛОУ, АВТ, АТ, ЭЛОУ-АВТ). – Москва: ВНИИНЕФТЕМАШ, 1985.
57. Андреев, И.Н. Введение в коррозиологию: учеб. пособие / И.Н. Андреев. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2004. – 140 с.
58. Кац, Н.Г. Основы теории химического сопротивления и защита от коррозии оборудования нефтегазопереработки: монография / Н.Г. Кац, В.П. Стариков, С.Н. Парфенова, С.П. Лесухин. – Москва: Машиностроение, 2010. – 332 с.
59. Межкристаллитная коррозия металлов. Повреждение металла нефтеперерабатывающего оборудования (повреждение металла труб). http://skymicron.com/metaldamage/intergranular_corrosion.html
60. Мальцева, Г.М. Коррозия и защита оборудования от коррозии: учеб. пособие / Г.М. Мальцева. – Пенза: Пенз. гос. ун-т, 2001. – 211 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблицы ГОСТов по коррозии и защите от коррозии

| | |
|----------------|--|
| ГОСТ 51164-98 | Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии |
| ГОСТ 5272-68* | ЕСЗКС. Коррозия металлов. Термины |
| ГОСТ 5632-72 | Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные |
| ГОСТ 6032-75 | Стали и сплавы. Методы испытания на межкристаллитную коррозию ферритных, аустенитно-мартенситных, аустенито-ферритных и аустенитных коррозионно-стойких сталей и сплавов на железни-келевой основе |
| ГОСТ 9.510-93 | ЕСЗКС. Полуфабрикаты из алюминия и алюми-ниевых сплавов. Общие требования к временной противокоррозионной защите, транспортирование и хранение |
| ГОСТ 9.913-90 | ЕСЗКС. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний |
| ГОСТ 9.019-74 | ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые и магниевые. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание |
| ГОСТ 9.021-74 | ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию |
| ГОСТ 9.024-74 | ЕСЗКС. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению |
| ГОСТ 9.039-74 | ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы |
| ГОСТ 9.040-74 | ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод определения коррозионных потерь в атмосферных условиях |
| ГОСТ 9.301-86* | ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Технические требования |
| ГОСТ 9.302-88 | Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля |
| ГОСТ 9.710-84 | ЕСЗКС. Старение полимерных материалов. Термины и определения |
| ГОСТ 9.902-81 | ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на коррозионную агрессивность |

| | |
|-----------------|--|
| ГОСТ 9.903-81 | ЕСЗКС. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание |
| ГОСТ 9.904-82 | ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые. Метод ускоренных испытаний на расслаивающую коррозию |
| ГОСТ 9.905-82 | ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования |
| ГОСТ 9.906-83 | ЕСЗКС. Станции климатические испытательные. Общие требования |
| ГОСТ 9.907-83 | ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний |
| ГОСТ 9.908-85* | ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости |
| ГОСТ 9.912-89 | ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость против питтинговой коррозии |
| ГОСТ 9.914-91 | ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии |
| ГОСТ 9.101-2002 | ЕСЗКС. Основные положения |
| ГОСТ 9.908-85 | ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости |
| ГОСТ 9.103-78 | ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита металлов и изделий. Термины и определения |
| ГОСТ 9.015-74*. | ЕСЗКС. Подземные сооружения. Общие технические требования |
| ГОСТ 27597-88 | Изделия электронной техники. Метод оценки коррозионной стойкости |
| ГОСТ 9.083-78 | ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах |
| ГОСТ 9.102-91 | ЕСЗКС. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения |
| ГОСТ 9.909-86 | Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях |

Электродегидраторы и емкости

| №№ п/п | Наименование оборудования | Материалы и методы защиты от коррозии | $K_{п}$, мм/год |
|-----------|---|---|--|
| 1 | Электродегидраторы | Корпус из углеродистой стали толщиной 1-4 мм. Внутренняя поверхность на высоту 1500-1700 мм от нижней образующей корпуса защищается торкрет-бетоном. Элементы штуцера для сбора воды защищаются сталью 10X17H13M2T | $K_{угл.ст}$ до 1,0 $K_{10X17H13M2T} \leq 0,01$ |
| 2 | Емкость солевой воды | Корпус из углеродистой стали толщиной 4 мм. Внутренняя поверхность защищается торкрет-бетоном | $K_{угл.ст} > 0,3$ |
| 3 | Емкость для промывной воды | Корпус из углеродистой стали толщиной 4 мм | $K_{угл.ст} \leq 0,02$ |
| 4 | Емкость орошения колонны предварительного испарения и атмосферной колонны | Корпус из углеродистой стали толщиной 1 мм. Внутренняя поверхность защищается торкрет-бетоном. Нижние штуцеры облицовываются сталью 10X17H13M2T. Допускается исполнение из углеродистой стали с нанесением послойного эпоксидного покрытия или без него | $K_{угл.ст}$ 0,7. $K_{10X17H13M2T} \leq 0,01$ |
| 5 | Емкость орошения стабилизационной колонны | Корпус из углеродистой стали толщиной 4 мм. Возможно нанесение эпоксидного покрытия | $K_{угл.ст} < 0,3$ |
| 6 | Емкость орошения колонны вторичной перегонки | Корпус из углеродистой стали толщиной 2 мм и 3 мм для высокосернистых нефтей. | $K_{угл.ст} < 0,2$ |
| 7 | Вакуумный приемник верхнего продукта колонны | Корпус из углеродистой стали, толщиной: – 4 мм для высокосернистых нефтей; – 3 мм для сернистых нефтей; – 2 мм малосернистых нефтей | $K_{угл.ст} < 0,3$ |
| 8 | Барометрическая емкость и емкость для светлых нефтепродуктов | 1) для высокосернистых нефтей – исполнение из углеродистой стали с применением торкрет-бетонной футеровки; 2) для высокосернистых и сернистых нефтей – исполнение из углеродистой стали с нанесением эпоксидного покрытия; 3) для малосернистых нефтей – исполнение из углеродистой стали | $K_{угл.ст} < 0,3$ |
| 9 | Емкость для темных нефтепродуктов | Из углеродистой стали толщиной 1 мм | $K_{угл.ст} < 0,1$ |

Окончание табл. П.2

| | | | |
|----|-------------------------------------|---|---|
| 10 | Емкость для смешения бензинов | Корпус из углеродистой стали толщиной 1 мм. Внутренняя поверхность защищается торкрет-бетоном. Нижние штуцеры облицовываются сталью 10X17H13M2T. Допускается исполнение из углеродистой стали толщиной 4 мм или толщиной 2 мм с нанесением эпоксидного покрытия | $K_{\text{угл.ст}} \text{ до } 0,5$ $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,02$ $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,15$ |
| 11 | Емкость для содо-щелочного раствора | Корпус из углеродистой стали толщиной 1 мм. Внутренний подогреватель из стали 08X13 или 08X22H6T | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,08$ $K_{08X22H6T} \leq 0,05$ |
| 12 | Емкость для аммиачного раствора | Корпус из углеродистой стали толщиной 1 мм | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,1$ |
| 13 | Емкость для ингибитора коррозии | Корпус из углеродистой стали толщиной 1 мм | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,1$ |
| 14 | Емкость для топливного газа | Корпус из углеродистой стали толщиной 1 мм | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,1$ |
| 15 | Инжектор-смеситель | Корпус и внутренние элементы из углеродистой стали толщиной 4 мм. Возможно исполнение из стали 08X22H6T толщиной 3 мм | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,4$ $K_{08X22H6T} \leq 0,2$ |

Колонная аппаратура

| №№ п/п | Наименование оборудования | Материалы и методы защиты от коррозии | $K_{п}$, мм/год |
|-----------|--|--|--|
| 1 | Колонна предварительного испарения нефти (К-1) и атмосферная колонна | Для сернистых и высокосернистых нефтей – верхнее днище и часть корпуса в зоне температур ниже 260° С, а также приварные элементы тарелок выполняются из углеродистой стали толщиной 4 мм. Съемные элементы тарелок – из 08Х13. Остальная часть корпуса – из углеродистая сталь+08Х13. Тарелки – из 08Х13. Для малосернистых нефтей – корпус, днища, штуцеры и приварные элементы тарелок выполняются из углеродистых марок стали толщиной 4 мм. Съемные элементы тарелок – из стали 08Х13 | $K_{угл.ст} \leq 0,02$ $K_{08.X13} < 0,1$ |
| 2. | Отпарные колонны атмосферной колонны (стриппинг) | Для сернистых и высокосернистых нефтей – верхнее днище и часть корпуса в зоне температур ниже 260° С, а также приварные элементы тарелок выполняются из углеродистой стали толщиной 4 мм. Элементы тарелок – из 08Х13. В зоне температур выше 260° С применяется биметалл: углеродистая сталь+08Х13. Тарелки – из стали 08Х13. Для малосернистых нефтей – аппарат выполняется из углеродистой стали толщиной 2 мм. Элементы тарелок – из углеродистой стали или стали 08Х13 | $K_{угл.ст} \leq 0,3$ $K_{08.X13} < 0,1$ |
| 3 | Вакуумная колонна | Верхнее днище и примыкающий к нему корпус, где температура флегмы меньше 260° С, – из углеродистой стали толщиной 4 мм. Съемные элементы тарелок – из стали 08Х13. Остальная часть корпуса выполняется из биметалла (углеродистая сталь+08Х13). Допускается выполнение аппарата для малосернистых нефтей из углеродистой стали толщиной 2 мм | $K_{угл.ст} \leq 0,3$ $K_{08.X13} < 0,1$ |
| 4 | Отпарные колонны вакуумной колонны (стриппинг) | Аппарат выполняется полностью из биметалла (углеродистая сталь+08Х13). Элементы тарелок – из 08Х13. Допускается для малосернистых нефтей выполнение из углеродистой стали толщиной 3 мм. Элементы тарелок – из углеродистой стали или стали 08Х13 | $K_{08.X13} < 0,1$ $K_{угл.ст} \approx 0,2$ |

Окончание табл. П.3

| | | | |
|---|--|---|--|
| 5 | Стабилизационная колонна (дебутанизатор) | Корпус, приварные элементы тарелок из углеродистой стали, толщиной 4 мм. Съемные элементы тарелок из углеродистой стали или стали 08X13 | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,01$ |
| 6 | Колонна вторичной перегонки | Корпус из углеродистой стали, толщиной 2 мм. Элементы тарелок из углеродистой стали или стали 08X13 | $K_{\text{угл.ст}} \geq 0,01$ $K_{\text{угл.ст}} < 0,3$ |
| 7 | Вакуумная колонна для разгонки широкой фракции | Верхнее днище и примыкающий к нему корпус, где температура флегмы меньше 260° С из углеродистой стали, толщиной 4 мм. Съемные элементы тарелок из стали 08X13. Остальная часть корпуса выполняется из биметалла (углеродистая сталь+08X13). Допускается выполнение аппарата для малосернистых нефтей из углеродистой стали, толщиной 2 мм | $K_{\text{угл.ст}} \geq 0,01$ $K_{\text{угл.ст}} < 0,3$ |

Таблица П.4

Теплообменное и холодильное оборудование

| №№ п/п | Наименование оборудования | Материалы и методы защиты от коррозии | $K_{п}$, мм/год |
|-----------|--|---|---|
| 1 | Теплообменники нагрева нефти до ЭЛОУ и нагрева обессоленной нефти | При температуре среды межтрубного пространства ниже 260° С и содержании сероводорода менее 0,01% трубы изготавливаются из стали 10, 20 по ГОСТ 14246-79. При температуре среды межтрубного пространства выше 260° С и содержании сероводорода от 0,01% и выше исполнение труб – из стали 08Х13 | $K_{угл.ст} \leq 0,02$ |
| 2 | Теплообменник соленой воды | Трубы из ЛАМШ 77-2-0,05 при содержании солей более 2000 мг/л. При содержании солей до 2000 мг/л и $pH \geq 7,5$ трубы изготавливаются из стали 06Х22Н6Т | $K_{угл.ст} \leq 0,02$ |
| 3 | Пародистиллятный теплообменник нагрева нефти и нестабильного бензина | Трубы из стали 10, 20 | Трубное $K_{угл.ст} \leq 0,03$ Межтрубное $K_{угл.ст} \leq 0,02$ |
| 4 | Теплообменник «мазут-гудрон» и «мазут-мазут» | Для высокосернистых нефтей допускается исполнение трубы из стали 08Х13, в остальных случаях – сталь 10, 20 | Трубное $K_{угл.ст} \leq 0,03$ Межтрубное $K_{угл.ст} \leq 0,02$ |
| 5 | Рибойлер колонны вторичной перегонки и стабилизационной колонны | Трубы из стали 10, 20 | Трубное $K_{угл.ст} \leq 0,02$ Межтрубное $K_{угл.ст} \leq 0,02$ |
| 6 | Теплообменник нагрева конденсата | При содержании в воде солей более 2000 мг/л – трубы из латуни, при pH среды, равной 7,0, – трубы из стали 08Х22Н6Т, в остальных случаях – сталь 10, 20 | - |
| 7 | Конденсатор-холодильник верхнего погона колонны предварительного испарения нефти и верхних погонов атмосферной колонны | Для сернистых и малосернистых нефтей и при pH среды более 8,0 – трубы из стали 10, 20. Для сернистых нефтей при температуре стенок ниже 130° С и $pH \geq 8$ – трубы из стали 08Х22Н6Т. Для высокосернистых нефтей и сернистых при температуре стенки выше 130° С – трубы из ЛАМШ 77-2-0,05 | $K_{угл.ст} > 0,02$ $K_{08Х22Н6Т} \leq 0,02$ |

| | | | |
|----|--|--|---|
| 8 | Конденсатор холодильник смеси водяных паров с газами разложения вакуумной колонны | Для малосернистых нефтей – трубы из стали 10, 20. Для сернистых нефтей – трубы из стали 08Х22Н6Т. Для высокосернистых нефтей – трубы из ЛАМШ 77-2-0,05 | - |
| 9 | Водяной холодильник углеводородных газов и доохладители бензина, керосина и дизтоплива | При pH воды более 8,0 – трубы из стали 10, 20. Для сернистых нефтей – трубы из стали 08Х22Н6Т | $K_{\text{угл.ст}} > 0,01 - 0,1$ $K_{08\text{X}22\text{H}6\text{T}} \leq 0,01$ |
| 10 | Холодильник орошения вакуумной колонны | При pH более 8,0 и ингибировании воды – трубы из стали 10. При температуре стенки труб ниже 130° С – трубы из стали 08Х22Н6Т. Для высокосернистых и сернистых нефтей при температуре стенки более 130° С – трубы из ЛАМШ 77-2-0,05 | $K_{08\text{X}22\text{H}6\text{T}} \leq 0,01$ $K_{\text{латуни}} \leq 0,05$ |
| 11 | АВО верхних погонов колонны предварительного испарения нефти, атмосферной колонны, погонов вакуумной колонны и соляного раствора | Для малосернистых нефтей – трубы из стали 10. Для сернистых нефтей при температуре стенок ниже 130° С и pH среды более 8,0 – трубы из стали 08Х22Н6Т. Для высокосернистых нефтей при температуре стенки более 130° С – трубы из ЛАМШ 77-2-0,05 | $K_{\text{угл.ст}} \leq 0,05$ $K_{08\text{X}22\text{H}6\text{T}} \leq 0,02$ $K_{\text{латуни}} \leq 0,02$ |

Таблица П.5

Трубчатые печи

| №№ п/п | Наименование оборудования | Материалы и методы защиты от коррозии | K_{II} , мм/год |
|-----------|--|--|---|
| 1 | Печь нагрева горячей струи колонны предварительного испарения нефти и печь нагрева сырья атмосферной колонны | Для сернистых и высокосернистых нефтей элементы всех частей продуктовых змеевиков выполнены из стали 15Х5М, 15Х5ВФ, Х9М, толщиной 4 мм. При переработке малосернистых нефтей, а также нефтей с высоким порогом термостабильности сераорганических соединений из стали 15Х5 (при температуре стенки не более 425° С) с толщиной стенки не менее 4 мм | $K_{15Х5М}$ до 0,4 $K_{угл.ст} \leq 0,4$ |
| 2 | Печь нагрева циркулируемой флегмы | Элементы продуктового змеевика печи из углеродистой стали толщиной 4 мм | $K_{угл.ст} \leq 0,4$ |
| 3 | Печь нагрева мазута | Для сернистых и высокосернистых нефтей элементы всех частей продуктовых змеевиков выполнены из стали 15Х5М, 15Х5ВФ, Х9М толщиной 4 мм. При переработке малосернистых нефтей, а также нефтей с высоким порогом термостабильности сераорганических соединений из стали 15Х5 (при температуре стенки не более 425° С) с толщиной стенки не менее 4 мм | $K_{15Х5М}$ до 0,4 $K_{угл.ст} \leq 0,4$ |
| 4 | Пароперегреватель для водяного пара, решетки и подвески для змеевиков всех печей | Элементы змеевиков из труб стали 20 (температура стенки не более 400° С) или 15ХМ (температура стенки не более 560° С). Решетки и подвески – из стали 35Х23Н7СЛ, 25Х23Н7СЛ | K_{II} 0,5 до 1,0 |

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| 1. Социальные, экологические и экономические проблемы борьбы с разрушением конструкционных материалов..... | 4 |
| 2. Определение понятия «коррозия металлов». Термины и стан- дарты..... | 10 |
| 3. Общие сведения о коррозионной стойкости металлов..... | 13 |
| 4. Классификация коррозионных процессов..... | 14 |
| 5. Показатели коррозии металлов. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов..... | 21 |
| Глава 1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ..... | 27 |
| 1.1. Основы химической коррозии металлов..... | 27 |
| 1.2. Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы. Основы термодинамики коррозии металлов..... | 29 |
| 1.3. Коррозия металлов в неэлектролитах..... | 36 |
| 1.4. Основные стадии газовой коррозии металлов..... | 38 |
| 1.5. Защитные пленки на металлах..... | 42 |
| 1.6. Механизм химической коррозии..... | 53 |
| 1.7. Влияние внутренних и внешних факторов..... | 57 |
| 1.8. Жаростойкое легирование. Основные легирующие элементы.. | 61 |
| Глава 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ..... | 70 |
| 2.1. Основы электрохимической коррозии..... | 70 |
| 2.2. Закономерности кинетики электродных реакций..... | 80 |
| 2.3. Общая характеристика электрохимического коррозионного процесса и явление поляризации..... | 85 |
| 2.4. Коррозионный процесс с водородной деполяризацией..... | 89 |
| 2.5. Коррозионный процесс с кислородной деполяризацией..... | 93 |
| 2.6. Коррозионные диаграммы..... | 97 |
| 2.7. Пассивность металлов..... | 101 |
| 2.8. Факторы электрохимической коррозии металлов и сплавов.... | 106 |
| 2.8.1. Внутренние факторы..... | 106 |
| 2.8.2. Внешние факторы..... | 113 |

| | |
|---|------------|
| Глава 3. БИОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ..... | 122 |
| 3.1. Классификация микроорганизмов, участвующих в биоповреждениях..... | 123 |
| 3.2. Химический состав микроорганизмов..... | 129 |
| 3.3. Влияние различных факторов..... | 131 |
| 3.4. Классификация биоповреждений металлоконструкций..... | 133 |
| 3.5. Биоповреждения полимерных материалов..... | 141 |
| 3.6. Механизм биоповреждений материалов..... | 144 |
| 3.7. Методы защиты от биоповреждений..... | 152 |
| 3.7.1. Классификация методов защиты..... | 152 |
| 3.7.2. Методы защиты, применяемые на стадии производства.. | 153 |
| Глава 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ..... | 161 |
| 4.1. Атмосферная коррозия металлов..... | 161 |
| 4.2. Почвенная коррозия металлов..... | 166 |
| 4.3. Морская коррозия металлов..... | 173 |
| 4.4. Локальные виды коррозии..... | 176 |
| 4.4.1. Питтинговая коррозия..... | 177 |
| 4.4.2. Язвенная коррозия..... | 183 |
| 4.4.3. Щелевая коррозия..... | 185 |
| 4.4.4. Межкристаллитная коррозия..... | 187 |
| 4.4.5. Контактная коррозия..... | 196 |
| 4.4.6. Коррозионное растрескивание металлов..... | 205 |
| 4.4.7. Коррозионная усталость металла..... | 212 |
| 4.4.8. Фреттинг-коррозия..... | 214 |
| 4.4.9. Коррозионная кавитация..... | 218 |
| 4.4.10. Коррозионная эрозия..... | 219 |
| 4.5. Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений аппаратов..... | 220 |
| 4.6. Обезуглероживание стали..... | 225 |
| 4.7. Водородная коррозия..... | 227 |
| 4.8. Сернистая коррозия..... | 230 |

| | |
|--|------------|
| Глава 5. КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ..... | 233 |
| 5.1. Материалы на основе железа..... | 233 |
| 5.2. Материалы на основе цветных металлов и сплавов..... | 248 |
| 5.2.1. Алюминий и его сплавы..... | 248 |
| 5.2.2. Магний и его сплавы..... | 250 |
| 5.2.3. Медь и медные сплавы..... | 251 |
| 5.2.4. Никель и его сплавы..... | 255 |
| 5.2.5. Олово..... | 259 |
| 5.2.6. Свинец..... | 259 |
| 5.2.7. Цинк..... | 261 |
| 5.2.8. Титан и его сплавы..... | 263 |
| Глава 6. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ..... | 265 |
| 6.1. Конструкционные материалы, их свойства и применение..... | 268 |
| 6.2. Неметаллические материалы для защитных покрытий..... | 272 |
| 6.3. Методы испытаний неметаллических материалов и лакокрасочных покрытий..... | 277 |
| 6.4. Изменение свойств неметаллических материалов в процессе эксплуатации..... | 291 |
| 6.4.1. Проницаемость полимерных материалов..... | 291 |
| 6.4.2. Устойчивость к разрушению..... | 295 |
| 6.5. Прогнозирование работоспособности оборудования из неметаллов и долговечности полимерных покрытий..... | 301 |
| 6.6. Коррозионное оборудование из неметаллических материалов... | 306 |
| 6.7. Технология нанесения защитных покрытий из лакокрасочных материалов..... | 310 |
| Глава 7. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ.. | 313 |
| 7.1. Изменение состава среды..... | 315 |
| 7.1.1. Снижение агрессивности среды..... | 315 |
| 7.1.2. Ингибиторная защита..... | 316 |
| 7.2. Электрохимическая защита..... | 324 |

| | |
|---|------------|
| 7.2.1. Катодная защита..... | 327 |
| 7.2.2. Протекторная защита..... | 334 |
| 7.2.3. Использование вторичных алюминиевых сплавов в качестве протекторов..... | 339 |
| 7.2.4. Анодная защита..... | 344 |
| 7.2.5. Электродренажная защита..... | 349 |
| 7.2.6. Кислородная защита..... | 354 |
| 7.3. Защитные тонкослойные покрытия..... | 355 |
| 7.3.1. Фосфатирование..... | 356 |
| 7.3.2. Оксидирование..... | 359 |
| 7.3.3. Анодирование..... | 360 |
| 7.3.4. Гальванические покрытия..... | 362 |
| 7.3.5. Жаростойкие металлические покрытия..... | 368 |
| Глава 8. КОРРОЗИЯ ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ..... | 374 |
| 8.1. Специфика коррозионных разрушений оборудования НПЗ..... | 381 |
| 8.2. Коррозия установок электрообессоливания и электрообезвоживания нефти (ЭЛОУ)..... | 383 |
| 8.3. Опыт эксплуатации протекторной защиты нефтяных резервуаров..... | 386 |
| 8.4. Установки АТ и АВТ..... | 391 |
| 8.5. Установки гидроочистки..... | 394 |
| 8.6. Установки платформинга..... | 396 |
| 8.7. Каталитический крекинг..... | 398 |
| 8.8. Газофракционирующие установки (ГФУ)..... | 400 |
| 8.9. Фенольная очистка масел..... | 400 |
| 8.10. Основные материалы для производства оборудования НПЗ..... | 401 |
| 8.10.1. Металлы..... | 401 |
| 8.10.2. Неметаллические материалы..... | 412 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 416 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 422 |

Учебное пособие

*КАЦ НИКОЛАЙ ГРИГОРЬЕВИЧ
СТАРИКОВ ВИКТОР ПЕТРОВИЧ
ПАРФЕНОВА СВЕТЛАНА НИКОЛАЕВНА*

**Химическое сопротивление материалов и защита
оборудования нефтегазопереработки от коррозии**

Редактор *Е.С. Захарова*
Выпускающий редактор *Н.В. Беганова*

Подписано в печать 20.12.10
Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. п.л. 29,5. Тираж 1000 экз. Рег. № 247/10
Заказ №

Машиностроение
107076, г. Москва, Стромьинский пер., 4/1
Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корпус № 8

ISBN 978-5-94275-555-3



9 785942 755553